



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

BIOCHEM.

HERMANN O. L. FISCHER
COLLECTION

PRESENTED BY HIS WIFE

Prof. Hermann Fischer
Basel
Rüttimayerstr. 22

DIE LAGERUNG
DER
ATOME IM RAUME

DIE LAGERUNG

DER

ATOME IM RAUME

DIE LAGERUNG
DER
ATOME IM RAUME

VON
J. H. VAN 'T HOFF

DRITTE
UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE

MIT 24 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1908

Alle Rechte,
namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Published July 15, 1908.
Privilege of Copyright in the United States reserved under the Act
approved March 3, 1905 by Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig,
Germany.

BIOCHEM.

GIFT

QD481

H62

1908

BIOCHEM.
LIBRARY

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Die Zeit liegt nicht weit hinter uns, in welcher von seiten der Vertreter vorgeschrittenster theoretisch-chemischer Anschauungen wiederholt lauter Protest gegen den Gedanken erhoben wurde, als könne die Chemie jemals dazu schreiten wollen, zur Erklärung der Eigenschaften einer Verbindung die räumliche Lagerung der Atome im Molekül heranzuziehen. Veranlaßt wurden diese Verwahrungen durch mehrseitiges hartnäckiges Mißverstehen des Ideeninhaltes der sogenannten Strukturchemie, — ihre Berechtigung trugen sie in dem damaligen Zustande des empirischen Erkenntnismateriales und der das Interesse der Forschung vornehmlich in Anspruch nehmenden Fragen.

Daß die ein Molekül zusammensetzenden Elementaratome — sofern solche überhaupt anzunehmen sind — in irgendwelcher Weise räumlich geordnet sein müssen, daß die gleichen Elementaratome bei gleicher Reihenfolge ihrer gegenseitigen Bindung in komplizierteren Molekülen räumlich noch immer verschiedenartig gruppiert sein können, und daß damit möglicherweise Veranlassung zu geringen Abweichungen in den Eigen-

schaften strukturidentischer Moleküle gegeben sein kann, lag schon damals dem spekulativen Denken nahe, ja es gab vereinzelte Tatsachen, welche bereits in dieser Richtung vorgehende Erklärungsversuche herausforderten. Freilich wurden solche Gedanken entweder gar nicht oder nur sehr schüchtern und unbestimmt geäußert.

Indessen gingen die den heutigen Standpunkt der chemischen Wissenschaft vorwiegend charakterisierenden Untersuchungen isomerer organischer Verbindungen ihren naturgemäßen Weg weiter und führten zu unumstößlichen Tatsachen, für deren Verständnis die Strukturtheorie durchaus nicht mehr ausreichte. Ich selbst sah mich bei meiner Arbeit über die Paramilchsäure genötigt, den Satz auszusprechen, daß die Tatsachen dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Moleküle von gleicher Strukturformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären und damit offen für die Berechtigung der Chemie einzutreten, geometrische Anschauungen in die Lehre von der Konstitution der Verbindungsmoleküle hereinzuziehen.

Das Verdienst, diesen Schritt in ganz bestimmter und höchst glücklicher Weise getan zu haben, gebührt van 't Hoff. Die Fundamentalidee seiner Theorie liegt in dem Nachweise, daß die Verbindungen eines Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen einfachen oder zusammengesetzten Radikalen je zwei Fälle räumlicher Isomerie bieten müssen. So frappant dieser Gedanke beim Durchlesen des van 't Hoff'schen Schriftchens „La chimie dans l'espace“ wirkte, so fesselnd war für

mich seine weitere mathematische Entwicklung und die Anwendung auf die immer zahlreicher werdenden Fälle der von mir als „geometrische“ bezeichneten Isomerien und auf die optisch-aktiven organischen Substanzen.

Mag es auch sein, daß die Ausführungen van 't Hoff's teilweise über das gegenwärtige Bedürfnis hinausgehen, daß sich einzelne ihrer speziellen Anwendungen später nicht vollständig bestätigen mögen: einen wirklichen und wichtigen Schritt vorwärts hat die Theorie der Kohlenstoffverbindungen damit getan und dieser Schritt ist ein organischer und innerlich notwendiger. Er entwickelt die bisher bestbegründeten Anschauungen in logisch konsequenter Weise und dient ihnen zur Stütze, indem er sie auf tatsächlich beobachtete Fälle ausdehnt, welche jenseits ihrer Grenze zu liegen schienen.

Obgleich Dr. van 't Hoff sein Schriftchen mehreren, den betreffenden Fragen näher stehenden Forschern übersendete, so ist der Inhalt desselben doch weit weniger bekannt geworden als es die vorgetragenen Ideen verdienen. Es erscheint daher als ein zeitgemäßes Unternehmen, durch eine deutsche Ausgabe für die Verbreitung derselben Sorge zu tragen. Herr Dr. Felix Herrmann, welcher mit Verständnis, lebhaftem Interesse und selbständigem Urteile die van 't Hoff'sche Broschüre durchgearbeitet hatte, übernahm es gern, sich dieser Aufgabe zu unterziehen und lieferte mit Zustimmung des Herrn Verfassers und zum Teil

direkt von demselben unterstützt, die hiermit den deutschen Chemikern vorgelegte Bearbeitung, welche vor der ursprünglichen Ausgabe einige nicht unwesentliche Vorzüge voraus hat.

Daß die van 't Hoff'sche Theorie und dieses Schriftchen an sich meiner empfehlenden Worte nicht bedürfen, davon bin ich fest überzeugt. Wenn ich sie trotzdem gern gab, so beabsichtigte ich damit zumeist dem Wunsche van 't Hoff's nach einer Diskussion und Beurteilung seiner Theorie meinerseits öffentlich gerecht zu werden.

Würzburg, im Oktober 1876.

Johannes Wislicenus.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Verlagsbuchhandlung und Autor wünschen auch für die zweite deutsche Auflage der „Lagerung der Atome im Raume“ die Begleitung durch ein kurzes Vorwort aus meiner Feder. Ein solches kann jetzt unmöglich mehr den Sinn wie bei der ersten, von Dr. F. Herrmann besorgten Ausgabe haben. Damals handelte es sich darum, der wenig gekannten Hypothese eines noch sehr jungen Fachgenossen einen Empfehlungsbrief an die deutschen Chemiker mitzugeben; heute hat der Name des Verfassers einen so trefflichen, auf eine ungewöhnliche Reihe bedeutender und bahnbrechender Arbeiten gegründeten Klang, daß für sein Buch meine Empfehlung selbst dann vollkommen überflüssig wäre, wenn die darin vorgetragene Theorie sich im chemischen Lehrgebäude noch nicht die Stellung erobert hätte, die sie tatsächlich einnimmt.

Die ehemalige grundsätzliche Gegnerschaft ist in der Tat fast ausgestorben; wo sie sich neu erhebt, wendet sie sich gegen das letzte Fundament: gegen die atomistische Anschauung selbst, leugnet aber nicht, daß die Lehre von der räumlichen Atomlagerung eine, viel-

leicht die letzte, Stufe konsequenter und notwendiger Entwicklung der chemischen Atomistik ist. Meist richtet sich die Opposition — oft wohlberechtigt — gegen spezielle Anwendungen zur Erklärung einzelner tatsächlicher Verhältnisse und Vorgänge, stellt also ihren wesentlichen Inhalt nicht eigentlich in Frage. Daß sie wie irgend eine wissenschaftliche Hypothese ihre innere Berechtigung erwiesen hat, kann eigentlich von keiner Seite her mehr bestritten werden. Sie hat schon heute in vollem Maße geleistet, was überhaupt von einer Hypothese geleistet werden kann; denn sie hat vorher unverständliche, scheinbar außerhalb der chemischen Grundtheorien stehende Tatsachen organisch an jene angeschlossen und aus ihnen in einfachster Weise zu erklären vermocht; sie hat durch Stellung neuer Probleme die empirische Forschung vielseitig angeregt, das Tatsachenmaterial mächtig gehäuft, den Weg zur Erfindung neuer Beobachtungsmethoden gewiesen und ist damit der experimentellen Prüfung zugänglich und gleichzeitig zum Anstoße einer bedeutungsvollen Bewegung, in gewissem Sinne sogar einer neuen Epoche unserer Wissenschaft geworden.

In welcher Weise und in welchem Umfange sie das geleistet hat, darüber gibt dieses Buch ebenso kurze als umfassende und klare Rechenschaft. Auch in der neuen Form, in der es weniger als eine Neuauflage der ersten Ausgabe, denn als eine durch den Forschungs- und Erkenntniszuwachs von sieben weiteren Jahren bereicherte deutsche Bearbeitung von van 't Hoff's „Dix

Années dans l'Histoire d'une Théorie“ erscheint, wird das Buch sich zahlreiche Freunde erwerben und vielen ein hochwillkommener Führer in das Verständnis und durch die bereits sehr ausgedehnte Literatur der heutigen Stereochemie werden.

Daß ich meine besondere Freude an jeder neuen Ausgabe von van 't Hoff's bahnbrechender Arbeit habe, wird man mir wohl gern nachsehen. Bei ihrem ersten Erscheinen als „La chimie dans l'espace“ trug sie einen von mir bereits im Jahre 1869 (siehe Berliner Berichte II, S. 550 und namentlich S. 620) ausgesprochenen Satz als Motto; ich habe dann das Meinige zur Bekanntwerdung der neuen Theorie zu tun gesucht und später ja auch einiges zu ihrem Ausbau und ihrer experimentellen Prüfung beitragen können. So will ich denn die Ehre der Patenschaft des Werkes mir auch in der neuen Bearbeitung schließlich gern gefallen lassen und sende dem verehrten Freunde nach Amsterdam dankbaren Gruß.

Leipzig, im April 1894.

Johannes Wislicenus.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Die erste Auflage des vorliegenden Werkchens ist im Jahre 1877 als die von Dr. F. Herrmann vorgenommene freie Bearbeitung einer Broschüre des Unterzeichneten „La chimie dans l'espace“ (P. M. Bazendijk, Rotterdam 1875) erschienen. Johannes Wislicenus hat ihr schon damals einige warm empfehlende Worte mit auf den Weg gegeben. Auch der zweiten Auflage fügte der seitdem gestorbene Freund ein warmes Wort bei.

Als Vorwort zur dritten Auflage will ich die beiden Vorworte vereint mitteilen, mit denen Wislicenus die früheren Auflagen einleitete. Waren es doch zuerst die empfehlenden Worte des Genannten, welche die Stereochemie bei den deutschen Chemikern einführten, während schließlich Wislicenus' persönliche Experimentalarbeiten auf diesem Gebiet noch gerade bis in die allerjüngste Zeit das Thema einer weitgehenden Diskussion bilden, die auch in dieser Auflage ausführlich zu berücksichtigen ist.

Berlin, im Juni 1908.

J. H. van 't Hoff.

I N H A L T.

Stereochemie des Kohlenstoffs.

Erstes Kapitel.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

	Seite
I. Darlegung der Grundidee	2
II. Experimentelle Bestätigung der Grundidee	5
A. Charakter der durch den asymmetrischen Kohlenstoff bedingten Isomerie	5
B. Tatsächliches Zusammentreffen der optischen Isomerie mit dem Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffs	9

Zweites Kapitel.

Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

I. Anwendung der Grundidee	15
II. Experimentelle Bestätigung	18
A. Zwei asymmetrische Kohlenstoffatome	19
B. Inaktiver nicht spaltbarer Typus	19
C. Drei asymmetrische Kohlenstoffatome	21
D. Vier asymmetrische Kohlenstoffatome	22

Drittes Kapitel.

Die Ringbindung.

I. Homozyklische Verbindungen	24
A. Dreigliederiger Ring	24
B. Viergliederiger Ring	25
C. Fünfgliederiger Ring	26
D. Sechsgliederiger Ring	26
II. Heterozyklische Verbindungen	28

Viertes Kapitel.

Die Darstellung der isolierten Antipoden.

I. Spontane Spaltung der inaktiven Komplexe. Umwandlungstemperatur	Seite 32
II. Anwendung aktiver Verbindungen zur Darstellung der isolierten Antipoden	39
A. Spaltung der inaktiven Komplexe durch aktive Verbindungen .	39
B. Spaltung durch Reaktionsgeschwindigkeit	41
C. Die asymmetrische Synthese	41

Fünftes Kapitel.

Ortsbestimmung bei Stereoisomeren.

I. Aliphatische Verbindungen	43
II. Zyklische Verbindungen	48
III. Die Enzymwirkung	50

Sechstes Kapitel.

Umwandlung von optischen Antipoden.

I. Gleichgewichtslage bei einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Autoracemisation	55
II. Gleichgewicht bei mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen . .	58
III. Bildung von optischen Antipoden	60

Siebentes Kapitel.

Mehrfache Kohlenstoffbindung.

I. Darlegung der Grundidee	63
II. Bestätigung der Grundidee	65

Achtes Kapitel.

Numerischer Wert des Drehungsvermögens.

I. Vergleichbarkeit der Zahlenwerte	74
II. Drehungsvermögen der Elektrolyte. Gesetz von Oudemans-Landolt	75
III. Drehung von Halbelektrolyten. Organische Säuren	80
IV. Einfluß der Sättigung auf die Rotation	84
V. Einfluß der Ringbindung auf die Rotation	86
VI. Auffassung von Guye und Crum Brown	92
VII. Kompliziertere Fälle. Die optische Superposition	95

Neuntes Kapitel.

Sterische Erwägungen, die sich nicht auf molekulare Dissymmetrie gründen.

I. Sterische Erwägungen bei den Äthylenderivaten	98
II. Sterische Erwägungen bei den zyklischen Verbindungen	104
III. Sonstige sterische Erscheinungen	108

Stereochemie der anderen Elemente.**Erstes Kapitel.****Optische Isomerie bei den anderen Elementen.**

	Seite
I. Stereochemie der vierwertigen Elemente	110
II. Optische Isomerie beim fünfwertigen Stickstoff	117

Zweites Kapitel.**Die Stereochemie anderer Elemente ohne optische Isomerie.**

I. Dreiwertiger Stickstoff	126
II. Die anorganischen komplexen Verbindungen	132
Anhang	138
Register	139

EINLEITUNG.

Das Schreiben einer Stereochemie ist jetzt, 1907, eine ganz andere Aufgabe als zur Zeit der vorigen Auflage, 1894. Freute man sich damals über die vielen Tatsachen, die man stützend für die Lehre ins Feld zu führen hatte, so wäre man jetzt auch schon mit etwas weniger Material zufrieden, denn der zeitgemäße Autor muß sich alles Vorhandene zu eigen machen. So würde ich mich wohl kaum dieser Aufgabe unterzogen haben, wenn nicht mein früherer Schüler Dr. Just mir dabei behilflich gewesen wäre; ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Was angestrebt wurde ist wiederum eine möglichst knappe Darstellung, aber nicht mehr solch ein Plaidoyer wie früher, denn vieles bietet jetzt wohl kaum mehr Anhalt dazu. Nur durch die einfachsten Beispiele sind die einzelnen Sätze belegt worden; gewissenhaft habe ich mich jedoch bemüht, alle noch vorhandenen Bedenken zu erwähnen. Schließlich weicht diese Auflage von der vorigen darin ab, daß der Enzymwirkung ein größerer Platz eingeräumt wurde und ebenso der Stereochemie der anderen Elemente.

Ein glücklicher Zufall war, daß die Neubearbeitung dieses Büchleins zusammenfiel mit dem Erscheinen der „Gleichgewichte der Stereoisomeren“ von Meyerhoffer und der „Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs“ von Wedekind sowie auch mit den zusammenfassenden Vorträgen von Walden und Werner in der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Stereochemie des Kohlenstoffs.

Erstes Kapitel.

Das asymmetrische Kohlenstoffatom.

I. Darlegung der Grundidee.

Wenn man jetzt über Atomlagerung schreibt, verlangt wohl der Leser, daß man zur Atomauffassung Stellung nimmt. Nötig ist das schließlich nicht. Mögen sogar die Atome ohne Ausnahme dem langsamen Zerfall gewidmet sein, so ist doch die mittlere Lebensdauer, auch bei dem vielleicht kurzlebigsten, dem Radium, nach der Rechnung eine so lange, daß dies für gewöhnliche chemische bzw. stereochemische Forschungen praktisch eine Ewigkeit bedeutet und also ein solcher Zerfall nicht in Betracht kommt.

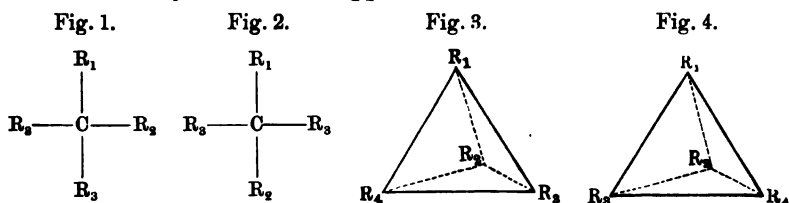
Anders liegt es, wenn man auf die letzten Gründe zurückgreifen will, welche die Atomlagerung bedingen. Schon in der vorigen Auflage wurde betont, daß diese etwaige Atommechanik wohl am besten zunächst die Verhältnisse beim absoluten Nullpunkt ins Auge faßt, da dann nach den herrschenden Auffassungen wenigstens die Atombewegung als komplizierender Faktor fortfällt. Welche Kräfte dann aber das Molekül in seinem Gefüge zusammenhalten, hängt, falls auch das Atom komplex ist, mit der Wirkung von dessen Bestandteilen nach außen hin zusammen. Die diesbezüglichen Anschauungen sind natürlich, ebenso wie diejenigen über den Atomzerfall selbst, noch im Stadium des

allerersten Werdens. Am weitesten geht wohl die von Thomson und Lorenz vertretene Vorstellung, welche das Atom ganz aus Elektrizität bzw. elektrischen Atomen aufbaut. Die Newtonsche Anziehung könnte dann davon herrühren, daß entgegengesetzte Elektrizitäten einander etwas mehr anziehen als gleichartige sich abstoßen. Bei einem Paar elektrisch neutraler Konglomerate würde dann der elektrische Anziehungsüberschuß die jetzige stoffliche Anziehung ersetzen.

Vielleicht ist es auch hier geeignet, schrittweise vorzugehen und vorderhand Stoff (der dann ein elektrisch neutrales Konglomerat sein möge) und Elektrizität beide in Atomen sich zu denken, wie es Helmholtz in seiner Faradaylektüre ausgeführt hat. In bezug auf die gegenseitig wirkenden Kräfte aber können wir einen Schritt weiter gehen; von Stoff zu Stoff und von Elektrizität zu Elektrizität hätte man mit den althergebrachten Gesetzen von Newton und Coulomb zu rechnen; aber Neues liegt für die gegenseitige Wirkung von Stoff auf Elektrizität vor, nachdem unter anderem durch Zeeman die vibratorische Bewegung der elektrischen Atome (Elektronen) durch seinen bekannten Versuch festgestellt wurde; die einfachste Annahme ist dabei wohl, daß die elektrischen Atome durch eine der Elastizität verwandte Kraft von den Stoffzentren festgehalten werden. Dies sei vorausgeschickt, um davon später einen, wenn auch sehr eingeschränkten Gebrauch zu machen.

Unzulänglichkeit der Strukturchemie. Allbekannt ist es jetzt, was 1874 hier und dort auftauchte, daß die einfachen Strukturformeln für die Erklärung der tatsächlichen Isomeriefälle nicht mehr ausreichen und daß, um zunächst bei der Kohlenstoffverbindung des Typus $C(R_1R_2R_3R_4)$ zu bleiben, d. h. bei derjenigen, bei welcher am Kohlenstoff vier getrennte Gruppen oder Atome gebunden sind, eine neue Art von Isomerie auftritt, falls diese vier Gruppen verschieden sind (sog. asymmetrisches Kohlenstoffatom), um zu verschwinden, wenn auch nur zwei von ihnen gleich werden. Bei Annahme einer festen Lage der betreffenden Gruppen um das Kohlenstoffatom kann man nur durch eine tetraedrische Gruppierung diese Verhältnisse erklären; die

Figuren 3 und 4 zeigen dies; sie werden z. B. bei Gleichheit von R_3 und R_4 identisch. Stellt man dagegen die Formel z. B. in der Ebene dar, wie in Fig. 1 und 2, so bleibt jetzt auch noch bei Gleichheit jener zwei Gruppen Isomerie bestehen:



Zur Erläuterung der Sachlage durch das Modell kann man sich der Tetraeder aus Pappe bedienen, bei denen die verschiedenen Gruppen durch angeklebte Käppchen aus farbigem Papier dargestellt werden, z. B. R_1 weiß, R_2 gelb, R_3 schwarz, R_4 rot; zur Identifikation wird dann ein Extrapaar, z. B. ein Paar schwarzer Käppchen benutzt, die willkürlich auf R_4 gebracht werden können. Übrigens sind die verschiedensten Modelle jetzt käuflich zu haben.

Die tetraedrische Gruppierung geht auch aus den oben gegebenen Andeutungen über Atommechanik hervor. Denkt man sich, um mit dem einfachsten Fall anzufangen, das Kohlenstoffion, also das Atom, an vier gleichartige elektrische Atome gebunden, so entsteht unter Annahme des Coulombschen Gesetzes und der elastischen Natur der Kraft, welche Stoff und Elektrizität bindet, eine im Gleichgewicht befindliche Anordnung, die der Fig. 3 entspricht; der Kohlenstoff befindet sich im Zentrum und die elektrischen Atome in den vier Eckpunkten R_1 bis R_4 ; diese letzteren dienen dann in irgend einer Weise als Haftstellen¹⁾.

Etwas über die Form der Tetraeder möge hinzugefügt werden. Gilt es nur, die Existenz der zwei genannten Möglichkeiten, deren eigentümliche Asymmetrie, deren Spiegelbildnatur und deren Identifikation darzustellen, so genügt das reguläre Tetraeder mit verschieden gefärbten Eckpunkten vollständig. Soll jedoch auch die Atommechanik Berücksichtigung finden, so wird selbst ohne

¹⁾ Siehe auch Le Bel, Bull. Soc. Chim. (3) 3, 788 (1890).

alle Voraussetzung über die Natur der wirksamen Kräfte zuzugeben sein, daß diese zwischen verschiedenen Gruppen im allgemeinen verschieden, zwischen gleichen dagegen gleich sein werden; dann drückt sich die Differenz von Fig. 3 und Fig. 4 auch in den Dimensionen aus. Es werden in jeder der beiden Figuren die Kanten $R_1 R_4$, $R_1 R_2$ usw. verschieden sein, die beiderseitig entsprechenden Dimensionen $R_1 R_4$ in Fig. 3, $R_1 R_4$ in Fig. 4 usw. jedoch gleich. Die beiden Tetraeder drücken dann durch ihre Form ihre nicht deckbare Spiegelbildnatur, sogenannte Enantiomorphie, aus und dazu ist einer mechanischen Notwendigkeit Genüge geleistet. Farbenverschiedenheit der Ecken ist nunmehr überflüssig, denn die Identifikation läßt sich jetzt nur durch zwei neue Modelle zeigen, worin gemäß der mechanischen Grundbedingung R_4 und R_2 eine entsprechende Stellung einnehmen, die gleichweit von der neu entstandenen durch $R_1 R_2$ gehenden Symmetrieebene entfernt ist, indem:

$$R_4 R_1 = R_2 R_1 \quad \text{und} \quad R_4 R_2 = R_2 R_2$$

geworden ist.

Bemerkt sei, daß die Abweichung von der regulären Tetraederform, mit Rücksicht auf die großen, S. 4 erörterten elektrischen Kräfte, welche die richtende Wirkung ausüben dürften, voraussichtlich durchweg gering ist.

II. Experimentelle Bestätigung der Grundidee.

A. Charakter der durch den asymmetrischen Kohlenstoff bedingten Isomerie.

Optische Aktivität. Die Isomerie, welche durch die Differenz der beschriebenen enantiomorphen Gebilde gekennzeichnet ist, prägt sich zunächst dadurch aus, daß sie bei dem an vier verschiedene Gruppen gebundenen sogenannten asymmetrischen Kohlenstoff und nur bei diesem zu erwarten ist.

In zweiter Linie ist aber, bei der Identität sämtlicher Molekulardimensionen, eine Art von Isomerie zu erwarten, die durch eine weitgehende Identität beider Formen sich auszeichnet; und gerade dies entspricht den Tatsachen vollständig und läßt sich folgendermaßen zusammenfassen.

Sämtliche physikalische Eigenschaften, die sich auf molekulare Dimensionen und Attraktionen zurückführen lassen, sind bei den betreffenden Isomeren identisch, also spezifisches Gewicht, kritische Temperatur, Maximaltension, Siedepunkt, Schmelzpunkt, latente Schmelz- und Verdampfungswärme usw. Gleiches gilt von den physikalischen Eigenschaften, die bei Berührung mit anderen Körpern als Äußerung dieser Fundamentalgrößen sich zeigen, z. B. der Löslichkeit.

In chemischer Hinsicht läßt sich die völlig gleiche Stabilität, also die gleiche Bildungs- und Umwandlungsgeschwindigkeit, Gleichgewicht beim Vorhandensein gleicher Mengen, keine Umwandlungswärme beim Übergang der beiden Isomeren ineinander, somit gleiche Bildungswärme usw. voraussehen.

Eine Differenz schließlich tritt nur wegen der Dissymmetrie auf und diese drückt sich physikalisch in der entgegengesetzten optischen Aktivität aus, in der sogenannten Links- und Rechtsdrehung, welche die Isomeren in amorphem, somit geschmolzenem, dampfförmigem, gelöstem Zustande (wobei diese Drehung also von der Molekular- und nicht von der Kristallstruktur herrührt) zeigen; solche Isomeren bezeichnet man als optische Antipoden (*d* und *l* von *dextro* und *laevo*). Wichtig ist, daß eine entsprechende enantiomorphe Struktur dieselbe entgegengesetzte Aktivität auch in anderen Fällen veranlaßt, in aktiven Kristallen, im Quarz z. B., bei dem entgegengesetztes Drehvermögen in bezug auf das Licht die Enantiomorphie der Kristallform begleitet. Dasselbe gilt von durchsichtigen, nach rechts oder links spiralförmig gewundenen elastischen Körpern, sowie von den aktiven Glimmerkombinationen von Reusch, welche durch Übereinanderschichtung dünner Lamellen von zweiachsigem Glimmer unter einem Winkel von 60° erhalten werden¹⁾. Theoretisch wurde dann im allgemeinen die Notwendigkeit dieser optischen Erscheinung bei asymmetrischen Gebilden von Sarrau dargetan²⁾.

Kristallform. In zweiter Linie drückt sich die Dissymmetrie in kristallographischer Hinsicht aus, und zwar zeigen die von

¹⁾ Wyrouboff, Ann. chim. phys. [6] 8, 340 (1886). — ²⁾ Journ. de Math. pures et appliquées [2] 12 (1867).

asymmetrischem Kohlenstoff herrührenden Isomeren eine ihrer Molekularstruktur entsprechende Enantiomorphie der Kristallform; die nachstehenden Abbildungen des links- und rechtsdrehenden Ammoniumbimalats verdeutlichen dies:

Fig. 5.

Fig. 6.

Wir fügen hinzu, daß Soret¹⁾ einen derartigen Zusammenhang als notwendig dargetan hat.



Auch schon Pasteur²⁾ hat die Ansicht betont, daß die angegebenen optischen und kristallographischen Eigenschaften von einer asymmetrischen Gruppierung in der Molekel herrühren müssen und sogar auf das Tetraeder als mögliche Form hingewiesen:

„Sind die Atome der (rechten) Weinsäure nach den Windungen einer rechtsdrehenden Schraube angeordnet, oder befinden sie sich an den Ecken eines irregulären Tetraeders, oder bieten sie sonstige bestimmte asymmetrische Gruppierung dar? Wir müssen auf diese Frage die Antwort schuldig bleiben. Was aber keinem Zweifel unterliegen kann, ist, daß dort die Atome eine unsymmetrische Anordnung nach Art der keiner gegenseitigen Deckung fähigen Spiegelbilder besitzen. Ebenso sicher ist es, daß die Atome der linken Säure genau die entgegengesetzte dissymmetrische Anordnung haben.“

Verschiedenheit in chemischer, physiologischer Hinsicht usw. Die chemische Identität, auf die oben Nachdruck gelegt wurde und die zusammen mit der Identität in physikalischer Hinsicht die Trennung von Antipodengemischen erschwert, hört auf, sobald die Antipoden Wirkungen gegenübergestellt werden, die selbst asymmetrisch sind. Auch aus mechanischen Gründen läßt sich dann ersehen, daß die Gleichheit der gegenseitigen Wirkung nicht erwartet werden kann, wie beim Eindringen einer rechten und linken Schraube in eine passende etwa rechte Schraubenmutter.

Dementsprechend wirken Antipoden verschieden auf ein und dieselbe optisch-aktive Verbindung; Links- und Rechtsweinsäure

¹⁾ Arch. de Genève 24, 592 (1890). — ²⁾ Leçons de Chimie 1860, p. 25.

geben mit (aktivem) Strychnin Salze von verschiedenem Wassergehalt, verschiedener Löslichkeit, verschiedener Kristallform. Mit diesem hängt dann wieder die physiologisch verschiedene Wirkung der Antipoden zusammen, die sich unter anderem sehr deutlich äußert im verschiedenen Geschmack der beiden Asparagine¹⁾, der beiden Glutaminsäuren²⁾, der Leucine und Valine³⁾ und der Serine⁴⁾. Später wird dieses verschiedene Verhalten ausführlich erörtert werden, da dasselbe die Trennung der Antipoden aus einer Mischung beider ermöglicht hat. Hier sei nur bemerkt, daß dasselbe mit dem optisch-aktiven Material des Organismus zusammenhängt.

Eine weitere unsymmetrische Wirkung bietet das links- und rechtszirkularpolarisierte Licht; mit durchschlagendem Erfolg wurde dasselbe indes bisher noch nicht verwendet⁵⁾; vielleicht hätte ein geeigneter Versuch auf photographischem Wege Aussicht auf Erfolg.

Schließlich wurde in der vorigen Auflage als wahrscheinlich hingestellt, daß die Löslichkeit von optischen Antipoden in einem aktiven Lösungsmittel sich auch verschieden zeigen würde. Dies hat sich seither nicht bestätigt⁶⁾. Zwei Beobachtungen auf diesem Gebiet veranlassen jedoch zum Nachdenken: Kipping und Pope⁷⁾ fanden beim Kristallisieren der Rechts- und Linksnatriumammoniumtartrate aus Dextroslösung vorwiegend Ausscheidung der ersteren Form. Offenbar spielt hier Ausscheidungsgeschwindigkeit eine Rolle; mit Geschwindigkeit aber hängt Gleichgewicht, das heißt hier Löslichkeit eng zusammen. Dann hat Wallérant⁸⁾ beobachtet, daß entgegengesetzt aktive Säuren, wie Rechts- und Linksweinsäure, in einer Schmelze von z. B. Malonimid der Ausscheidung von letzterem beim Erstarren eine schraubenförmige

¹⁾ Piutti, Berl. Ber. 19, 1691 (1886). Pasteur, Compt. rend. 103, 138 (1886). — ²⁾ Menoni, Appioni, Acc. d. Linc. 11, 421 (1893). —

³⁾ Fischer, Berl. Ber. 39, 2328 (1906). — ⁴⁾ Ebenda 39, 2942 (1906). —

⁵⁾ Byk, Zeitschr. physik. Chem. 49, 641 (1904). — ⁶⁾ Tolloczko, Ebenda 20, 412 (1896). Goldschmidt und Cooper, Ebenda 26, 711 (1898).

Cooper, Amer. chem. Journ. 23, 255 (1900). Jones, Cambridge Phil. Soc. 1907, p. 27. — ⁷⁾ Journ. Chem. Soc. 73, 606 (1898). — ⁸⁾ Compt. rend. 143, 555 u. 1169 (1906).

Entwicklung und zwar in entgegengesetztem Sinne aufprägen. Vielleicht würde es sich zur weiteren Prüfung noch lohnen, die eutektischen Temperaturen der Mischungen von einem Antipodenpaar mit einem aktiven Körper zu bestimmen. Ist die Löslichkeit streng identisch, so geben die beiden Kombinationen denselben Punkt, sonst nicht.

B. Tatsächliches Zusammentreffen der optischen Isomerie mit dem Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffs.

Daß die Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff in Form der beiden optischen Antipoden auftreten, ist allgemein anerkannt; allerdings erscheinen sie beim gewöhnlichen Laboratoriumsversuch in einer schwer zu trennenden inaktiven Mischung gleicher Mengen oder miteinander verbunden als sog. Racemat, die weiterhin bzw. als *dl*- oder *rac*-Körper zu bezeichnen sind.

Es sollen nur die einfachsten diesbezüglichen Beispiele erwähnt werden.

1. Ein Körper mit einem einzigen Kohlenstoffatom (in der Formel als *C* zu bezeichnen) im Molekül, wie etwa:

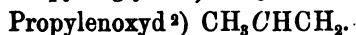


ist bis jetzt in aktiver Form nicht dargestellt worden.

2. Bei Verbindungen mit zwei Kohlenstoffatomen ist es bisher bei einem einzigen Beispiel, der Chlorbromfluoreessigsäure, geblieben¹⁾:



3. Bei Vorhandensein von drei Kohlenstoffatomen ist dagegen die optische Aktivität in so vielen Fällen beobachtet worden, daß mit deren Angabe diese Zusammenstellung von Beispielen geschlossen werden kann:



¹⁾ Schwartz, Bull. de l'Acad. de Belgique [3] 31, 28 (1896). —
²⁾ Le Bel, Bull. Soc. Chim. [2] 34, 129 (1880).

Propylendiamin ¹⁾ $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Äthylidenmilchsäure ²⁾ $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$.

Glycerinsäure ³⁾ $\text{CH}_2\text{OHCHOHCO}_2\text{H}$.

Glycerose $\text{CH}_2\text{OHCHOHC}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$.

Oxyglycerinsäure ⁴⁾ $\text{CHOCHOHCO}_2\text{H}$.

Brom- und Chlorpropionsäure ⁵⁾ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br}, \text{Cl})\text{CO}_2\text{H}$.

Alanin ⁶⁾ $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Serin ⁷⁾ $\text{HOCH}_2\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Cystein ⁸⁾ $\text{CH}_2\text{SHCHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Glycerinphosphorsäure ⁹⁾ $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{O}(\text{PO}_3\text{H}_2)$.

Isoserin ¹⁰⁾ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHOHCO}_2\text{H}$.

Diaminopropionsäure ¹⁰⁾ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHNH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

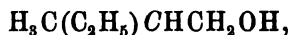
Bestätigte Prognose der Aktivität. Bei sämtlichen aktiven Körpern tritt also das asymmetrische Kohlenstoffatom auf, und in vielen Fällen wurde sogar erst auf Grund der Konstitution die Aktivität vermutet und dann auch entdeckt. Dies war der Fall z. B. bei Leucin, Tyrosin, Cystein, Propylenglykol, Glycerin- und Mandelsäure, sekundärem Butyl-, Amyl- und Hexylalkohol, bei der Isopropylenglykolsäure, bei dem Hydronaphtalindiamin usw.

Die Angaben, daß Stoffe, welche keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, in aktiver Form vorkommen, sind sämtlich widerlegt und haben deshalb nur noch einen historischen Wert; hier sind anzuführen Propylalkohol, Styrol, Trimethyläthylstibinjodid, β -Methylpyridin, Papaverin, Chlorfumar- und -maleinsäure und Limonen. Auch der einzige beim Erscheinen der vorigen Auflage noch zweifelhafte Fall, die Aktivität der Oxybrenztraubensäure, $\text{CO}_2\text{HCOCH}_2\text{OH}$, hat sich seitdem geklärt; diese Verbindung ist eine Mischung der erwähnten Säure, die nach Reinigung inaktiv

¹⁾ Baumann, Berl. Ber. 28, 1179 (1895). — ²⁾ Wislicenus, Ann. Chem. u. Pharm. 167, 302 (1873). — ³⁾ Lewkowitsch, Berl. Ber. 16, 2720 (1883). — ⁴⁾ Neuberg und Silbermann, Ebenda 38, 3112 (1905). — ⁵⁾ Ramberg, Ebenda 33, 3354 (1900). — ⁶⁾ Skraup, Monatshefte f. Chemie 26, 683 (1905). — ⁷⁾ Fischer und Jakobi, Berl. Ber. 33, 2942 (1906). — ⁸⁾ Baumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, 305. — ⁹⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. 1906, p. 1749. — ¹⁰⁾ Fischer und Jakobi, Berl. Ber. 40, 1057 (1907).

ist¹⁾, und einer isomeren Aldehydsäure $\text{CHOCHOHCO}_2\text{H}$, die, wie auch die Formel zuläßt, aktiv ist²⁾.

Verschwinden der Aktivität bei den Derivaten. Weiter ist es von besonderer Wichtigkeit in den verschiedenen Gruppen, die Aktivität bei den Derivaten zu verfolgen; es ergibt sich, daß dieselbe regelmäßig gleichzeitig mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verschwindet. Bedeutung hatte dieser Nachweis dadurch, daß die Anschauung vertreten war, ein aktiver Typus oder Radikal verursache die Drehung. Dieser Auffassung fehlt aber die genügende Schärfe, so daß man nicht von vornherein entscheiden kann, wo dieser Typus verschwindet. In der Amylreihe, den Derivaten des aktiven Amylalkohols,



erhält sich die Aktivität in den Äthern und Amylsulfaten, im Chlorür, Bromür und Jodür, im Amylamin und seinen Salzen, im Aldehyd und in der Valeriansäure, im Diamyl, kurz in 43 von Guye³⁾ untersuchten Verbindungen, die sich seitdem noch vermehrten. Ohne Hilfe der Theorie wäre man geneigt zu behaupten, daß sich die Aktivität in sämtlichen Derivaten wiederfinden müsse; gestützt auf dieselbe untersuchten dagegen Le Bel⁴⁾ und Just⁵⁾ jene nächsten Derivate, bei denen das asymmetrische Kohlenstoffatom nicht mehr auftritt, und zwar ersterer das Methylamyl, $(\text{H}_3\text{C}_2)_2\text{CHCH}_3$, und das Amylen, $\text{H}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CCH}_2$, letzterer das Amylhydrür, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHC}_2\text{H}_5$. In der Tat war bei keinem dieser drei Körper Drehungsvermögen vorhanden.

Bei den Derivaten der Weinsäure tritt dieselbe Eigentümlichkeit auf. Ausgehend von der Rechtssäure sieht man das Drehungsvermögen erhalten in den Salzen und Äthern, in der Tartraminsäure und im Tartramid, kurz in 41 zurzeit von Guye zusammengestellten Derivaten, in der Äpfelsäure, ihren Salzen, Äthern und ihrem Amid. Daß aber die Aktivität verschwindet bei der Bernsteinsäure⁶⁾, $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, die durch Re-

¹⁾ Aberson, Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 17 (1899). — ²⁾ Neuberg und Silbermann, Berl. Ber. 38, 3112 (1905). — ³⁾ Thèses, Paris 1891. — ⁴⁾ Bull. Soc. Chim. [2] 25, 565 (1876). — ⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 220, 146 (1883). — ⁶⁾ Bremer und van 't Hoff, Berl. Ber. 9, 215 (1876).

duktion der Äpfelsäure erhalten wird, konnte sogar Pasteur¹⁾ nicht vermuten; für die Chlorfumarsäure²⁾, $\text{CO}_2\text{HCClCHCO}_2\text{H}$, erhalten durch Behandlung der Weinsäure mit Phosphorpentachlorid, gilt dasselbe. In anderer Richtung von der Äpfelsäure ausgehend kommt man wieder zu aktiver Methoxy- und Äthoxybernsteinsäure, Chlorbernsteinsäure, Asparagin, Asparaginsäure mit den beiden Salzreihen, und Uramidobernsteinsäure³⁾; dagegen ist die aus Asparagin entstandene Bernsteinsäure wiederum inaktiv.

Vereinzelte Bestätigungen liegen dann noch in folgenden Fällen vor:

Die aus aktivem Zucker⁴⁾ oder aktiver Weinsäure⁵⁾ hergestellte Oxalsäure ist inaktiv, ebenso aus aktiver Arabinose oder Xylose⁵⁾ gewonnenes Furfurol.

Das aktive Phenylcystin liefert durch Behandlung mit Baryt inaktives Phenylmercaptan⁶⁾.

Die aktive Oxybuttersäure von Minkowsky und Külz gibt wieder eine inaktive Crotonsäure⁷⁾.

Unter derartigen Beobachtungen verdienen schließlich diejenigen eine ganz besondere Aufmerksamkeit, bei denen durch Gärung, also durch Wirkung belebter Organismen, Verbindungen ohne asymmetrischen Kohlenstoff entstehen, weil sonst ja diese Wirkung ganz besonders die Bildung aktiver Verbindungen fördert. Wenn daher unter diesen Umständen ein inaktiver Körper aus einem aktiven entsteht, ist es wohl sehr wahrscheinlich, daß dessen Inaktivität von der Unverträglichkeit seiner Konstitution mit Drehvermögen herrührt. Unter diesem Gesichtspunkt ist schon 1875 auf die inaktiven Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohole hingewiesen worden, die durch Gärung aus aktivem Kohlehydrat entstehen. Seitdem konnte ich noch folgende Beobachtungen anstellen:

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 23, 339 (1875). — ²⁾ van't Hoff, Berl. Ber. 10, 620 (1877). Walden, Ebenda 26, 210 (1893). — ³⁾ Piutti, Compt. rend. 103, 134 (1886). — ⁴⁾ van't Hoff, Berl. Ber. 10, 620 (1877). — ⁵⁾ Derselbe, Ebenda 10, 1620 (1877). — ⁶⁾ Baumann und Preusse, l. c. — ⁷⁾ Deichmüller, Szymansky und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 228, 95 (1885).

Die Bernsteinsäure¹⁾, die durch Gärung des aktiven apfel- und weinsäuren Calciums, des Asparagins und der Stärke entsteht, ist inaktiv. Ferner hat Herr Beyerinck, dem ich diese von Fritz herrührenden Bernsteinsäureproben verdanke, mir noch ein Äthylacetat zur Verfügung gestellt, das er durch Gärung der aktiven Maltose erhalten hatte. An demselben konnte van Deventer die Inaktivität bestätigen.

Man könnte hier schließlich sämtliche inaktiven Pflanzenprodukte anführen, die wohl meist unter Einfluß des Organismus aus aktivem Material entstehen. Die Inaktivität z. B. der Citronensäure machte, wie schon früher betont wurde, die Formel $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{COHCO}_2\text{HCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ wahrscheinlich, die seither auch bewiesen wurde.

Genügt jede Gruppendifferenz am Kohlenstoff, um Aktivität zu veranlassen? Diese Frage trat schon bei Abfassung der ersten Auflage auf und ist seitdem experimentell vollständig im bejahenden Sinne entschieden worden. Ein Einwand war noch möglich, solange es an Beispielen fehlte, die klar bewiesen, daß auch die Differenz von Halogen und Wasserstoff, also möglichst einfacher einatomiger Gruppen, das Auftreten der Aktivität herbeiführte²⁾. Es konnte diesbezüglich Zweifel bestehen, weil in vielen Fällen unter Beibehaltung der Gruppendifferenz bei Substitution einer Gruppe durch eine andere, z. B. einer Hydroxylgruppe durch Chlor, die Aktivität verloren ging. So wurden folgende inaktive Halogen-derivate aus den nebenstehenden aktiven Körpern erhalten:

Brombernsäure aus Äpfelsäure³⁾;

Dichlorbernsäure aus Weinsäure⁴⁾;

Jodhexyl aus Mannit⁵⁾;

Phenylbromessigsäure aus Phenylglykolsäure⁶⁾;

Isopropylphenylchloroessigsäure aus Isopropylphenylglykolsäure⁷⁾.

¹⁾ Berl. Ber. 10, 1620 (1877); 11, 142 (1878); 12, 474 (1879). — ²⁾ Siehe später Guyes Entwicklungen. — ³⁾ Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 130, 172 (1804). Berl. Ber. 24, 2687 (1891). — ⁴⁾ Walden, Berl. Ber. 26, 212 (1893). — ⁵⁾ E. Erlenmeyer und J. Wanklyn, Ann. Chem. Pharm. 135, 130 (1865). — ⁶⁾ Easterfield, Journ. Chem. Soc. 59, 71 (1891). Proc. 1891, p. 152. — ⁷⁾ Fileti, Gazz. chim. [2] 22, 395 (1892).

Seitdem sind jedoch zahlreiche vollkommen entscheidende Körper bekannt geworden, bei denen die vorhandene Aktivität auch nach der Substitution erhalten bleibt. Während die aktive Chlorbromfluoressigsäure im einfachsten Falle die Möglichkeit der Drehung durch Halogenen zeigt, wurde seitdem unter anderem die Chlorpropionsäure aktiv aus der Milchsäure erhalten; auch die erwähnte Phenylbromessigsäure aus Phenylglykolsäure zeigt bei geeignet geleiteter Operation optische Drehung¹⁾. Übrigens wird das oben erwähnte unerwartete Auftreten von Inaktivität nachher Erklärung finden.

¹⁾ Walden, Berl. Ber. 28, 1287 (1895).

Zweites Kapitel.

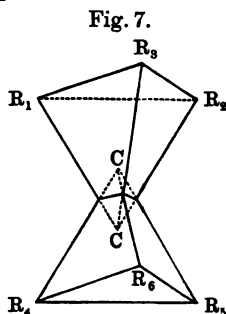
Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

I. Anwendung der Grundidee.

Räumliche Auffassung. Die freie Drehung. Aus der Annahme, daß die am asymmetrischen Kohlenstoff gebundenen Gruppen einem unsymmetrischen tetraedrischen Gebilde entsprechen, folgt unmittelbar, daß für eine Verbindung mit zwei aneinander gebundenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen:



insoweit die Lage bestimmt ist, als die Kohlenstoffatome beide gleichzeitig Mittelpunkt des einen und Eckpunkt des anderen Tetraeders bilden, wie es nebenstehende Fig. 7 zeigt. Ebenso gut jedoch wie die Anordnung in Fig. 7 steht mit der Grundauffassung jedes andere Schema im Einklang, das durch Drehung (z. B. des unteren Tetraeders) um die C—C-Achse entsteht. Um dieser Möglichkeit einer endlosen Isomerie zu entgehen, ist keine Zusatzhypothese notwendig. Bei der durch die Grundauffassung zugelassenen „freien Drehung“ wird die gegenseitige Wirkung der Gruppen $R_1R_2R_3$ einerseits auf $R_4R_5R_6$, andererseits zu einer einzigen bevorzugten Konfiguration führen. Deren Wahl ist vorläufig gleichgültig und wir nehmen zunächst die in der Figur dargestellte Lage an, wobei sich R_1 über R_4 , R_2 über R_5 und R_3 über R_6 befindet.



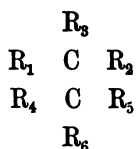
Zur Annahme dieser freien Drehung zwingen auch die Tatsachen, da ohne dieselbe schon bei C_2H_6 z. B. eine Unzahl von Isomeren sich denken ließe, während nur die bei obiger Annahme zu erwartenden erhalten worden sind. Eine Ausnahme, bis jetzt noch unbestätigt, bietet nur die Angabe von Aberson¹⁾, der neben Links- und Rechtsäpfelsäure:



und deren Racemat oder inaktiver Mischung noch eine weitere Modifikation in der Crassulaceenäpfelsäure zu finden gemeint hat.

Die sogenannte inaktive nicht spaltbare Äpfelsäure, die Berthelot seinerzeit als Bedenken anführte, hat sich mit dem Racemat als identisch erwiesen²⁾.

Zur Verdeutlichung dieser Verhältnisse können auch hier Modelle dienen. Andererseits kann bei den weiteren Entwicklungen nach Fischers³⁾ und auch nach meinem Vorschlag eine Art von Projektion verwendet werden, bei der die vorn befindlichen Gruppen R_3 und R_6 nach oben bzw. nach unten umgeschlagen werden:



Diese Projektionen lassen sich bequem zur Erläuterung der möglichen Isomeren benutzen. Daß deren vier vorliegen, ist ohne weiteres zu erkennen, da das eine asymmetrische Kohlenstoffatom ebenso wie das andere eine Verdoppelung mit sich bringt. Die verschiedenen Fälle kommen zur Darstellung, wenn man die Reihenfolge der Gruppen $R_1R_2R_3$ und $R_4R_5R_6$ umwechselt. Bringt man einfach ohne Veränderung der Reihenfolge R_1 an den Platz von R_2 , R_2 an den von R_3 und R_3 an den von R_1 , so führt man damit nur die oben erwähnte Drehung aus ohne zu neuen Iso-

¹⁾ Berl. Ber. 31, 1432 (1898). Chem. Zentralblatt 1898, II, S. 274 und 1169. Walden, Berl. Ber. 31, 2706 (1898). — ²⁾ H. J. van 't Hoff, Maandblad voor Natuurwetenschappen 1885. Bydrage tot de kennis van het inaktief Appelsuur. Diss. 1885. Berl. Ber. 18, 2170 (1885). Bremer, Rec. trav. chim. Pays-Bas 4, 180 (1885). — ³⁾ Berl. Ber. 24, 2684 (1891).

meren zu gelangen. Vertauscht man jedoch z. B. R_1 mit R_2 , so erhält man ein neues Isomeres; denselben Erfolg hat Umwechslung von R_4 und R_5 , und so stellen folgende Symbole die vier möglichen Isomeren dar:

Nr. 1			Nr. 2			Nr. 3			Nr. 4		
R_3			R_3			R_3			R_3		
R_1	C	R_2	R_2	C	R_1	R_1	C	R_2	R_2	C	R_1
R_4	C	R_5	R_4	C	R_5	R_5	C	R_4	R_5	C	R_4
R_6			R_6			R_6			R_6		

Es geht hieraus unmittelbar hervor, daß derartige Schemata derselben Konfiguration entsprechend nur bei Bewegung in der Zeichenebene bleiben, nicht aber bei Drehung um irgend eine in dieser Ebene liegende Achse.

Daß jene vier Isomeren auf zwei zurückgehen, also der frühere Fall eintritt, sobald die Asymmetrie des einen Kohlenstoffs durch Identifikation von z. B. R_4 und R_5 aufgehoben wird, ist klar; der Unterschied zwischen Nr. 1 und Nr. 3 einerseits und Nr. 2 und Nr. 4 andererseits fällt dann fort.

Mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. Der besondere Vorteil obiger Schemata liegt darin, daß sie an Einfachheit fast gewinnen da, wo es sich um mehr verwickelte Fälle handelt. Für die Darstellung der Isomerie im einfachsten Falle sind sie wenig geeignet; bei zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind sie etwa gleichwertig mit dem Modell aus Pappe, bei drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind sie entschieden überlegen. Infolge neuer Verdoppelung sind im letzteren Fall acht Isomeren zu erwarten. Ganz allgemein ist die Anzahl derselben 2^n bei n -facher Asymmetrie.

Bei drei Kohlenstoffatomen trägt das mittlere zwei Gruppen:



Wird nun an der Hand eines Modells die Konfiguration beim Innehalten der obigen Prinzipien räumlich ausgearbeitet und dann unter Benutzung der freien Drehung eine möglichst einfache Stellung gewählt, so daß R_1 und R_2 , R_7 und R_8 , R_4 und R_5 auf parallelen Linien liegen, so führt eine entsprechende Pro-

jektion zu einer Formel, die unten (Schema Nr. 1) gegeben ist. Die acht Isomeren entstehen aus derselben, indem R_1 und R_2 , R_7 und R_8 , R_4 und R_5 ihre Plätze vertauschen:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
R_3	R_3	R_3	R_3
$R_1 \quad C \quad R_2$	$R_2 \quad C \quad R_1$	$R_1 \quad C \quad R_2$	$R_2 \quad C \quad R_1$
$R_7 \quad C \quad R_8$	$R_7 \quad C \quad R_8$	$R_7 \quad C \quad R_8$	$R_7 \quad C \quad R_8$
$R_4 \quad C \quad R_5$	$R_4 \quad C \quad R_5$	$R_5 \quad C \quad R_4$	$R_5 \quad C \quad R_4$
R_6	R_6	R_6	R_6
Nr. 5	Nr. 6	Nr. 7	Nr. 8
R_3	R_3	R_3	R_3
$R_1 \quad C \quad R_2$	$R_2 \quad C \quad R_1$	$R_1 \quad C \quad R_2$	$R_2 \quad C \quad R_1$
$R_8 \quad C \quad R_7$	$R_8 \quad C \quad R_7$	$R_8 \quad C \quad R_7$	$R_8 \quad C \quad R_7$
$R_4 \quad C \quad R_5$	$R_4 \quad C \quad R_5$	$R_5 \quad C \quad R_4$	$R_5 \quad C \quad R_4$
R_6	R_6	R_6	R_6

II. Experimentelle Bestätigung.

Die tatsächliche Darstellung der nach obigem zu erwartenden 4, 8 usw. Isomeren, je nachdem 2, 3 usw. asymmetrische Kohlenstoffe vorhanden sind, ist einfach, falls sie durch Vereinigung von mehreren Verbindungen mit je einem asymmetrischen Kohlenstoff geschehen kann. Gehen wir z. B. aus von den beiden aktiven Milchsäuren, so lassen sich offenbar mit den zwei ebenfalls aktiven Amylalkoholen vier milchsaure Amyläther darstellen. Man könnte dann in den Hydroxylwasserstoff das Radikal irgend einer in zwei optischen Isomeren erhaltbaren Säure, z. B. der Chlorbromfluoressigsäure, einsetzen und käme so zu den acht Körpern.

Was den Charakter dieser Isomerie anlangt, so zeigt eine Überlegung des Obigen sowie ein Blick auf die Schemata Nr. 1 bis Nr. 4 auf S. 17 und Nr. 1 bis Nr. 8 auf dieser Seite, daß die Isomeren sich paarweise gruppieren. Die Symbole Nr. 1 und Nr. 4, Nr. 2 und Nr. 3 im ersten Falle und die leicht aufzufindenden im letzten Falle sind wieder Spiegelbilder, stehen einander also gegenüber, wie die Antipoden mit einfacher Asymmetrie und

verhalten sich auch bis zum Verwechseln ähnlich; die Existenz des zweiten asymmetrischen Kohlenstoffs verrät sich erst durch das Auftreten eines zweiten Typus, der ebenso als Paar vorhanden, aber dem vorigen im allgemeinen ungleich in Aktivität, Schmelzpunkt, Löslichkeit ist; in diesen verschiedenen Typen liegen also einfache, öfters leicht zu trennende Isomeren vor. Um beim obigen gedachten Versuch zu bleiben: Nr. 1 und Nr. 4 würden Linksamyllinksmilchsäure und Rechtsamylrechtsmilchsäure entsprechen, Nr. 2 und Nr. 3 Rechtsamyllinks- und Linksamylrechtsmilchsäure.

Die einfachsten Beispiele seien zur Bestätigung angeführt.

A. Zwei asymmetrische Kohlenstoffatome.

Den einfachsten hierhergehörigen Fall finden wir wohl in den vier isomeren Zimtsäuredibromiden Liebermanns¹⁾



deren Konfiguration durch folgende Symbole wiedergegeben werden kann:

Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
H C Br	H C Br	Br C H	Br C H
H C Br	Br C H	H C Br	Br C H
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H

Hier verhalten sich 1 und 4, sowie 2 und 3 als Antipoden bzw. Zimtsäure- und Allozimtsäuredibromid; sie sind auch im Symbol Spiegelbilder, wenn der Spiegel in der mittleren Grenzlinie senkrecht zum Papier gedacht wird. Dagegen unterscheiden sich 1 und 2, sowie 4 und 3 wie gewöhnliche Isomere durch Schmelzpunkt (195° und 92°) usw.

B. Inaktiver nicht spaltbarer Typus.

Trotz Anwesenheit zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome kann unter gleichzeitigem Verschwinden des einen Antipodenpaares ein inaktiver nicht spaltbarer Typus auftreten. Es ist dies

¹⁾ Berl. Ber. 26, 245, 829, 1664 (1893); 27, 883, 2037 (1894).

der Fall, wenn an den beiden asymmetrischen Atomen dieselben Radikale gebunden sind und dadurch die Konfigurationsformel symmetrisch wird. Die Wirkungen der beiden Kohlenstoffatome sind dann gleich aber entgegengesetzt und heben sich infolgedessen auf. Ein solcher Fall läge vor, wenn in den oben angeführten Dibromzimtsäuren die beiden Endgruppen C_6H_5 und CO_2H gleich, etwa beide CO_2H würden, also bei den Dibrombernsteinsäuren. Zum erstenmal verwirklicht wurde derselbe bei den entsprechenden Weinsäuren, wo die Verhältnisse an den folgenden Symbolen zu erkennen sind:

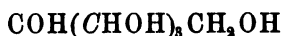
Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H
$HCOH$	$HCOH$	$HOCH$	$HOCH$
.....			
$HCOH$	$HOCH$	$HCOH$	$HOCH$
CO_2H	CO_2H	CO_2H	CO_2H

Die Symbole 1 und 4 zeichnen sich durch Symmetrie aus in bezug auf die punktierte Linie; eine solche Konfiguration ist demnach mit der Erscheinung verknüpft, daß gegenüber einem Spiegel durch diese Linie senkrecht zur Papierebene das untere und das obere asymmetrische Kohlenstoffatom Spiegelbilder sind und so, wie in einem Racemat, sich in ihrer Wirkung aufheben; nur ist eine solche Verbindung nicht wie ein Racemat spaltbar.

Hierzu kommt noch die wichtige Tatsache, daß 1 und 4 identisch sind; ihre Symbole lassen sich durch Drehung in der Papierebene zur Deckung bringen und nur diese Bewegung ist ja bei Beurteilung der Identität solcher Symbole erlaubt; sonst wären auch 2 und 3 identisch (S. 17). All dies ist klar ersichtlich bei Betrachtung eines räumlichen Modells. Im erwähnten Fall hat man also drei statt vier Isomeren, zwei mit Antipodencharakter (2 und 3) und eine inaktive, nicht spaltbare Verbindung (1 oder 4). Diese wurden bekanntlich in der Linksweinsäure, der Rechtsweinsäure und der Mesoweinsäure gefunden. Die beiden ersteren verbinden sich dann noch zu der racemischen Traubensäure.

C. Drei asymmetrische Kohlenstoffatome.

Die acht hier zu erwartenden Isomeren gehören paarweise (als Antipodenpaare) vier Typen an; bei der großen Anzahl vereinfacht sich der Überblick, falls man für jeden Typus ein einziges Symbol bzw. die eine der beiden Antipoden auswählt. Für die sogenannten Pentosen $C_5H_{10}O_5$ aus der Gruppe der Kohlehydrate mit der Strukturformel:



genügen dann folgende Symbole:

1 (l, d)	2 (l, d)	3 (l, d)	4 (l, d)
COH	COH	COH	COH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
HCOH	HCOH	HOCH	HOCH
HCOH	HOCH	HOCH	HCOH
CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH

Tatsächlich sind in der Ribose, Lyxose, Arabinose und Xylose die vier möglichen Typen aufgefunden.

Dem inaktiven nicht spaltbaren Typus entsprechen in diesem Falle Verbindungen, in denen die obigen Gruppen COH und CH₂OH gleich z. B. CO₂H werden, also die Trioxylglutarsäuren:



Die obigen Symbole werden dann zu:

Nr. 1	Nr. 2 gleich	Nr. 3	Nr. 4
CO ₂ H	CO ₂ H	CO ₂ H	CO ₂ H
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
HCOH	HCOH	HOCH	HOCH
HCOH	HOCH	HOCH	HCOH
CO ₂ H	CO ₂ H	CO ₂ H	CO ₂ H

Sowohl bei Nr. 1 wie bei Nr. 4 sind jetzt die beiden (l und d) Antipoden identisch geworden und entsprechen isomeren nicht spaltbaren inaktiven Formen, die tatsächlich in den aus Ribose und Xylose hergestellten Trioxylglutarsäuren aufgefunden wurden. Die Symbole 2 und 3 sind gleich geworden, wie eine Drehung um 180° in der Ebene zeigt, und entsprechen einem aktiven,

enantiomorphen Typus, der in den beiden antipodischen Glutarsäuren verwirklicht ist.

Es ist der Einwand erhoben worden ¹⁾, daß genau genommen bei diesen inaktiven Trioxyglutarsäuren doch Asymmetrie im Sinne des asymmetrischen Kohlenstoffs vorhanden ist; denkt man sich nämlich im mittleren Kohlenstoff des Symbols Nr. 1 befindlich und sieht nach oben, so ist die Reihenfolge H, CO₂H und OH, im Sinne des Uhrzeigers; sieht man aber abwärts, so ist die Reihenfolge umgekehrt. Ob dies nun nicht damit zusammenhängt, daß man sich selbst auch bei der Betrachtung umgedreht hat, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls geht man sicher, wenn bei einem derartigen Zweifel über Identität oder Antipodencharakter auf das Modell zurückgegriffen wird; dessen Identität oder Nichtidentität mit dem Spiegelbild entscheidet sofort. Auch beim obigen Symbol Nr. 1 z. B. und dessen Spiegelbild fällt die Entscheidung im ersten Sinne.

D. Vier asymmetrische Kohlenstoffatome.

Der Überblick über die acht Typen mit 16 Isomeren läßt sich wie bei den Aldohexosen:



im Symbol sehr vereinfachen, wenn, wie in diesem Falle, an den vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen dieselben Gruppen, hier H und OH, gebunden sind. Wird dann HCOH mit Plus und HOCH mit Minus bezeichnet, so ergeben sich die acht Typen in folgender Weise:

1	2	3	4	COH	5	6	7	8
+	+	+	+		—	+	+	+
+	+	+	—		+	+	—	—
+	+	—	+		+	—	+	—
+	—	+	+		+	—	—	+
				CH ₂ OH				

Bei den erwähnten Aldohexosen sind sechs von den acht Typen bekannt: die Talosen, Gulosen, Glukosen, Mannosen, Idosen und Galaktosen.

¹⁾ Mohr, Zeitschr. f. prakt. Chemie [2] 68, 369 (1903).

Beim Eintreten der Symmetrie in die Formel, indem z. B. COH und CH₂OH beide CO₂H werden (die Tetraoxyadipinsäuren), ist sofort ersichtlich, daß 1 und 8 zu zwei inaktiven nicht spaltbaren Typen werden. Weiter fallen die Symbole 3 und 4 zum gleichen Typus zusammen; dreht sich nämlich 3 in der Ebene um 180°, so wird daraus 3 a, das Spiegelbild von 4:

3 a	4
—	+
+	—
—	+
—	+

wenn man sich den Spiegel in der punktierten Linie vertikal zur Papierebene denkt: 3 und 4 sind Antipoden geworden. Genau gleich liegen die Verhältnisse bei 2 und 5. Im ganzen bleiben demnach in diesem Fall 10 Möglichkeiten an Stelle der 16 bei verschiedenen Endgruppen; es sind dies 1 und 8 in inaktiver Form, 3 und 4 sowie 2 und 5 als Antipoden und schließlich 6 und 7 je in zwei optisch entgegengesetzten Formen, wie ein Spiegel in der punktierten Linie senkrecht zur Zeichenebene zeigen würde:

			3	2	6	7	
			+	+	+	+	
	1	8	+	+	+	—	} d
	+	+	—	+	—	+	
	+	—	+	—	—	—	
i	+	—	+	—	—	—	} l
	+	+	—	+	—	+	
			+	+	+	—	
			+	+	+	+	
			4	5	6	7	

Den inaktiven Typen 1 und 8 entsprechen die inaktive Schleim- und Alloschleimsäure; den vier aktiven Typen die Taloschleimsäure, Zuckersäure, Mannozuckersäure und Idozuckersäure.

Drittes Kapitel.

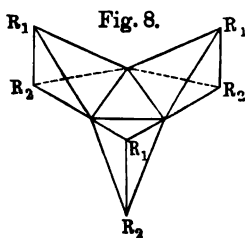
Ringbindung.

Das in der ursprünglichen Broschüre der Ringbindung gewidmete Kapitel wurde in der ersten deutschen Auflage weggelassen, denn tatsächlich konnte damals nur auf die Isomerie der Hydro- und Isohydromellithsäure von v. Baeyer hingewiesen werden. Seitdem hat aber, speziell auch durch v. Baeyers Untersuchungen, dieses Gebiet dermaßen an Umfang und Interesse gewonnen, daß eine annähernd systematische Behandlung desselben in der zweiten Auflage möglich war. Nunmehr ist auf diesem Gebiete eine derartige Abrundung und Sicherheit erreicht, daß dies Kapitel der Behandlung vom doppelt gebundenen Kohlenstoff, im Gegensatz zum früheren, vorausgeschickt ist.

I. Homozyklische Verbindungen.

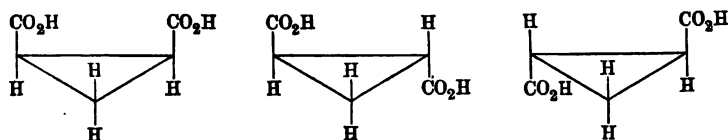
A. Dreigliederiger Ring.

Ausgehend von der tetraedrischen Gruppierung wurde in der ursprünglichen Broschüre für die Trimethylderivate beistehendes



Schema entwickelt, und auf Isomeriemöglichkeit hingewiesen. In der Tat sind seitdem die drei im einfachsten Falle danach zu erwartenden Isomeren bei den Trimethylen-dikarbonsäuren, $\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{HCHCO}_2\text{H}$, entdeckt worden. Um die Verhältnisse näher zu erörtern, wird das oben gegebene Schema in leicht ersichtlicher Weise um-

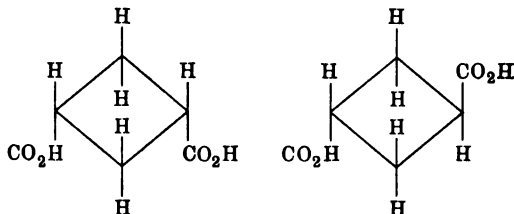
gestaltet und die mögliche Isomerie bei den Trimethyldikarbonsäuren folgendermaßen dargestellt:



Wir gelangen also zu drei Schemen, von denen das zweite und dritte nicht deckbare Spiegelbilder sind, somit entgegengesetzt Aktive darstellen. Von den zwei anfangs¹⁾ gefundenen inaktiven Isomeren zeigte sich tatsächlich die eine in Antipoden spaltbar²⁾. Die Verhältnisse liegen also wie bei der Weinsäure, deren Anhydrid bei Ersatz von CH_2 durch O auch obiger Formel entspricht: zwei asymmetrische Kohlenstoffatome mit symmetrischer Formel. Übrigens ist es bei der einfachen schematischen Darstellung der Konfigurationen nicht bestimmt nötig, auf das asymmetrische Kohlenstoffatom zurückzugreifen. Bemerkt sei, daß die erste Konfiguration, mit beiden Substituenten an derselben Seite, als cis bezeichnet wird; die anderen als trans.

B. Viergliederiger Ring.

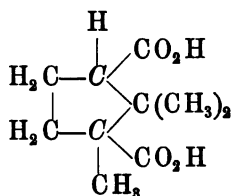
Bei den hierhergehörigen Derivaten des sogenannten Tetramethylens sind die Dikarbonsäuren wiederum die einfachsten. Sind die Karboxylgruppen an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden (1,2), so zeigt sich dasselbe Bild wie oben, also der Weinsäuretypus. Bei der 1,3-Substitution dagegen sind zwei nicht spaltbare Isomeren zu erwarten, die tatsächlich aufgefunden wurden³⁾, und man könnte, wie später zu erörtern, vom Äthylen-typus sprechen:



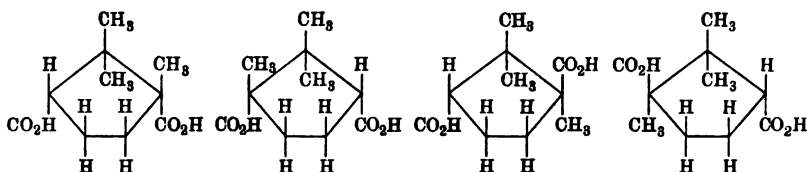
¹⁾ Buchner, Berl. Ber. 23, 702 (1890). — ²⁾ Ebenda 38, 3114 (1905).
— ³⁾ Howarth, Perkin, Journ. Chem. Soc. Trans. 1898, S. 330.

C. Fünfgliederiger Ring.

Während die beiden Isomere der Pentamethylen-dikarbonsäuren 1,2 und 1,3 hier das einfachste Beispiel bieten und dem Weinsäuretypus angehören, liegt in den Antipodenpaaren der Kampfer- und Isokampfersäure ein neuer Fall vor, der den Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen ohne Symmetrie entspricht:



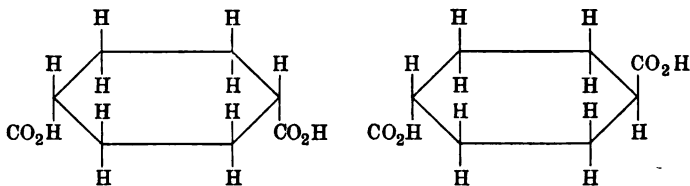
Die vier Konfigurationen wären folgende paarweise Antipoden:



D. Sechsgliederiger Ring.

Der sechsgliedrige Ring hat seine besondere Bedeutung durch dessen Beziehung zum Benzol. Wiederum sind es die Dikarbonsäuren, welche vorwiegend durch die Untersuchungen von v. Baeyer¹⁾ am eingehendsten verfolgt wurden.

Bei der Hexahydroterephthalsäure $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CO}_2\text{H})_2$ 1,4 wurden die beiden nicht spaltbaren Isomeren gefunden, die den obigen 1,3 Derivaten beim Tetramethylen, kurz dem Äthylentypus, entsprechen:

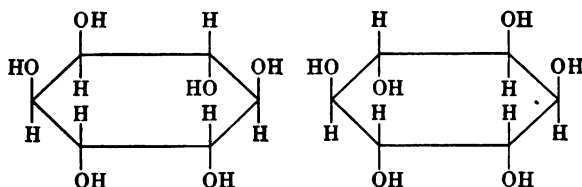


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 103 (1888); 251, 258 (1889); 258, 1, 145 (1890).

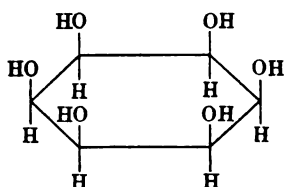
Die Derivate 1,2 und 1,3 lassen sich wie 1,2 beim Trimethylen in zwei Formen erwarten, deren eine spaltbar sein würde, gehören mit anderen Worten dem Weinsäuretypus an. Diese Spaltung ist bis jetzt nicht verwirklicht, aber die beiden Formen wurden dargestellt¹⁾ in den beiden Hexahydrophthal- und -isophthalsäuren.

Wichtig wegen des natürlichen Vorkommens sind dann schließlich die Hexamethylenderivate, welche an jedem Kohlenstoff einen Substituent enthalten. Hierher gehören die Hydro- und Isohydromellithsäure $C_6H_6(CO_2H)_6$, deren Isomerie das erste Beispiel auf dem Gebiete der zyklischen Verbindungen war²⁾; daneben stellen sich jetzt die einfacheren Hexachlorbenzole $C_6H_6Cl_6$, ebenfalls in zwei Formen bekannt³⁾.

Am eingehendsten sind auf diesem Gebiete noch die Hydroxylderivate $C_6H_6(OH)_6$, die Inosite, verfolgt. Maquenne⁴⁾ erhielt zwei optische Antipoden aus den natürlich vorkommenden Monomethylsubstituten, bzw. Pinit (und β -Pinit) und Quebrachit, welche folgenden Schemata entsprechen können:



während inaktive Formen (Inosit, Cocosit⁵⁾) etwa:



in Pflanzen- und tierischen Geweben vorkommen.

¹⁾ Mackenzie und Perkin, Journ. Chem. Soc. Trans. 1892, p. 174; Perkin, Ebenda 1891, p. 814. — ²⁾ v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 7, 43 (1870). — ³⁾ Paternò, Gazz. chim. 19, 195 (1889); Friedel, Bull. soc. chim. (3) 5, 130 (1891); Matthews, Chem. Soc. Journ. 1891, p. 165. — ⁴⁾ Ann. chim. (6) 22, 264 (1891). — ⁵⁾ Müller, Chem. Soc. Trans. 1907, p. 1780.

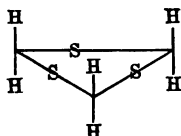
II. Heterozyklische Verbindungen.

Die heterozyklischen Verbindungen, von denen wohl das früher angeführte aktive Propylenoxyd:



das einfachste Beispiel bildet, lassen sich in der oben erwähnten Weise behandeln und bieten nur beim sechsgliedrigen Ringe prinzipiell neues. Im wesentlichen handelt es sich um Polymethylen-derivate, in welchen eine oder mehrere Gruppen CH_2 durch NH bzw. O ersetzt sind. Nur die wesentlich neuen Typen seien hier berücksichtigt und deshalb nur die sechsgliedrigen Ringe näher erörtert.

Wichtig sind zunächst die polymeren (trimeren) Thioaldehyde¹⁾, welche als Derivate des Trithiomethylens:



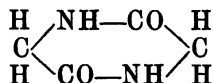
zu betrachten sind, in denen je einer der Methylenwasserstoffe durch eine Gruppe R ersetzt ist, was zu folgenden zwei Möglichkeiten führt:



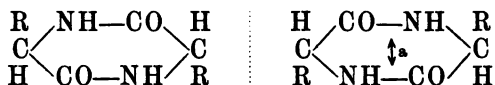
beide inaktiv nicht spaltbar. Dem entspricht die Isomerie bei Trithiobenzaldehyd, -zimt-, -anis-, -furfur-, -cumen-, -toluylaldehyd usw., und die Abwesenheit davon bei Trithiomethylen und Trithiodimethylmethylen, aus Metaldehyd H_2CO bzw. Aceton $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$ durch Einführung von Schwefel statt Sauerstoff und nachherige Polymerisation erhalten.

¹⁾ Baumann u. Fromm, Berl. Ber. 24, 1429 bis 1448, 3591 (1891); Wörner, Ebenda 29, 142 bis 154 (1896).

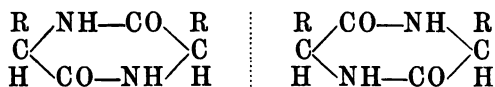
Von prinzipieller Bedeutung ist die Isomerie bei den sogenannten 2.5-Diketopiperazinen¹⁾, Substitutionsprodukten und Homologen der Verbindung:



Hier begegnen wir einer Isomerieerscheinung, wenn in beide Methylengruppen ein Substituent, etwa Methyl, eintritt und es sich also um Verbindungen der allgemeinen Formel:

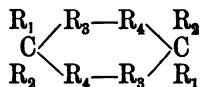


handelt bzw. Derivate, in denen der Imidwasserstoff noch durch andere Gruppen ersetzt ist. Wichtig ist, daß in dieser trans-Form ohne Symmetrieebene dennoch der inaktive, nicht spaltbare Typus vorliegt²⁾, weil das Spiegelbild (Spiegel senkrecht auf der Zeichenebene durch die gestrichelte Linie) sich mit dem Original deckt bei 180° Drehung um die Achse *a*. Zwei aktive cis-Formen kommen als Isomeren hinzu:



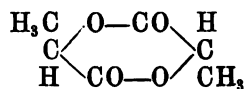
wodurch im ganzen ein dem Weinsäuretypus entsprechendes Isomerieverhältnis vorliegt. Verwirklicht wurde dasselbe im einfachsten Falle bei Dimethylpiperazin³⁾, das in zwei inaktiven Formen erhalten wurde. Aktiv zeigte sich z.B. d-Alanyl-d-alanin-anhydrid⁴⁾.

Bezüglich dieses Typus sei noch erwähnt, daß derselbe zu erwarten ist bei jeder Konfiguration:



¹⁾ Bischoff, Berl. Ber. 22, 23 (1889) und 25, 2950 (1892). — ²⁾ Ladenburg, Ebenda 28, 1996 (1895); Journ. f. prakt. Chem. 55, 49. — ³⁾ Stoeck, Journ. f. prakt. Chemie 55, 51. — ⁴⁾ Fischer, Berl. Ber. 39, 574 und 3981.

aus welchem allgemeinen Schema sofort erhellt, daß es sich um zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome handelt, die hier enantiomorph gebaut sind. Ein spezieller Fall leuchtet noch mehr ein, nämlich das Anhydrid der Milchsäure $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$, Dilaktid:



Die beiden Antipoden sind dann aus der d- bzw. l-Milchsäure aufgebaut, der inaktive, unspaltbare Typus aus l- und d-Milchsäure. Entsprechend ist von Fischer das inaktive d-Alanyl-l-alaninanhydrid aus dem aktiven Alanylalanin $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHCOCHNH}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ erhalten.

Viertes Kapitel.

Die Darstellung der isolierten Antipoden.

Nachdem also jede aktive, in den zwei eigentümlichen Isomeren auftretende Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, gibt es andererseits viele Körper, die diese Konstitutionseigentümlichkeit besitzen und dennoch keine Aktivität zeigen; ja, es steht sogar fest, daß bei der Darstellung derartiger Derivate im Laboratorium aus inaktiven Verbindungen dieselben niemals in aktivem Zustande erhalten werden.

Von Anfang an haben Le Bel und ich die hier vorliegende Schwierigkeit als scheinbar aufgefaßt. Die vollkommen entsprechende innere Konstitution beider Isomeren $CR_1R_2R_3R_4$ macht es notwendig, daß bei Bildung aus $CR_1R_2R_3R_3$ (wo die gleichen Gruppen R_3 auf beiden Seiten der durch CR_1R_2 gehenden Symmetrieebene des Tetraeders vollkommen entsprechende Stellung einnehmen) die Reaktion in zwei Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehen wird: Das Produkt wird aus gleichen Mengen zweier Isomere bestehen, die durch Verwandlung der einen und der anderen Gruppe R_3 in R_4 entstanden sind. Man erhält also ein inaktives Gemenge, und zwar ein Gemenge, das durch die gewöhnlichen Hilfsmittel wegen der Übereinstimmung in den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Bestandteile sich nur in besonderer Weise zerlegen läßt. Dazu kommt noch, daß beide Isomeren, wie die Links- und Rechtsweinsäure, zu einer sogenannten racemischen Verbindung Traubensäure zusammentreten können, wodurch sich die Trennung noch schwieriger gestaltet. Derartige Verbindungen werden

nach S. 9 als Racemkörper bezeichnet; so entspricht z. B. rac.-Weinsäure der Traubensäure, dl-Weinsäure' der Antipodenmischung.

Die im wesentlichen schon von Pasteur ausgearbeiteten Trennungsmethoden sind folgende: I. Spontane Spaltung, II. Spaltung durch aktive Verbindungen, III. Spaltung durch Organismen. Die letztere Methode wird in einem späteren Kapitel behandelt werden.

I. Spontane Spaltung der inaktiven Komplexe. Umwandlungstemperatur.

Die dieser Methode zugrunde liegende Erscheinung entdeckte Pasteur beim Kristallisieren einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium, indem ohne weiteres die beiden Doppeltartrate sich getrennt abschieden. Städel¹⁾ dagegen beobachtete die Ausscheidung eines Racemats von Natrium und Ammonium, als er die Lösung verdampfte, aus der unter den Händen von Pasteur die beiden Tartrate entstanden waren. Dieser scheinbare Widerspruch wurde von Scacchi²⁾ durch eine eingehende Untersuchung des betreffenden Racemates gehoben, aus der hervorging, daß eine erhöhte Kristallisationstemperatur der Bildung des Racemates förderlich ist, während bei gewöhnlicher Temperatur hauptsächlich beide Tartrate auftreten. Es gelang sogar Wyruboff³⁾, nachzuweisen, daß das betreffende Phänomen sehr einfach ist, wenn Übersättigung vermieden wird. Dann zeigt sich eine ganz bestimmte gegen 28° gelegene Grenztemperatur: durch Verdampfung erhält man das traubensaure Salz oder die Tartrate, je nachdem die Kristallisation oberhalb oder unterhalb jener Grenztemperatur stattfindet.

Umwandlungstemperatur. Die Untersuchungen, die ich mit van Deventer⁴⁾ vornahm, haben dann bewiesen, daß es sich hier um ein eigentümliches Phänomen handelt, das auch außerhalb der Lösung stattfinden kann: Das Gemenge der beiden Tartrate verliert, etwas über 27° erhitzt, einen Teil des Kristall-

¹⁾ Berl. Ber. 11, 1752 (1878). — ²⁾ Rend. Accad. d. Napoli 1865, p. 250. — ³⁾ Bull. Soc. Chim. 41, 210 (1884); 45, 52 (1886); Compt. rend. 102, 627 (1886). — ⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 173 (1887).

wassers und geht quantitativ, gemäß folgender Gleichung, in das Racemat über:

$2 \text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{NaNH}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4\text{NaNH}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}$,
während unterhalb dieser Temperatur der entgegengesetzte Vorgang stattfindet. Die angeführte Temperatur entspricht der von Wyruboff angegebenen und die gefundene Umwandlung gibt daher eine vollständige Erklärung seiner Beobachtungen.

Diese Umwandlung verrät sich übrigens durch folgende Tatsachen:

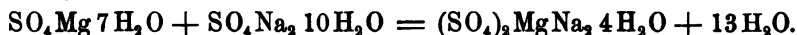
1. Mischt man unterhalb 27° das Racemat mit der oben angegebenen Menge Wasser, so erhärtet die ursprünglich weiche Masse, bis sie schließlich vollständig zu einem ganz trockenen Gemenge der beiden Tartrate gesteht.

2. Eine Mischung gleicher Mengen der beiden Tartrate in zugeschmolzenen Röhren oberhalb 27° erhitzt, verflüssigt sich zum Teil durch Abgabe von Kristallwasser und Bildung des Racemates.

3. Die Ausdehnung, die mit der Racematbildung verknüpft ist, ermöglicht schließlich ein eingehendes Studium des Phänomens. Das zu diesem Zwecke dienende Dilatometer bestand aus einem größeren Thermometer, dessen Reservoir mit dem Gemenge der beiden Tartrate beschickt und dann mit Öl angefüllt wurde. Die Niveauhöhe des Öles in der Thermometerrohre wurde an einer Skala abgelesen. Bei genügend langer Erhitzung dieses Dilatometers auf bestimmte Temperaturen beobachtet man zwischen $26,7$ und $27,7^\circ$ eine langsame, aber anhaltende und sehr beträchtliche Ausdehnung, begleitet von einer vollständigen Änderung des Reservoirinhaltes; es findet teilweise Verflüssigung und Bildung des Racemates in gut entwickelten Kristallen statt. Beim Abkühlen wird die umgekehrte Erscheinung beobachtet.

Dieser Spaltungsvorgang ist von besonderem Interesse, weil er einen der ersten Fälle einer eingehend studierten Klasse von chemischen Gleichgewichtserscheinungen darstellt, die durch eine bestimmte Temperatur, „Umwandlungstemperatur“, charakterisiert sind, oberhalb und unterhalb welcher nur je eines der beiden Systeme existenzfähig ist. Eine solche Umwandlung erfährt z. B.

eine Mischung von Magnesiumsulfat $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Natriumsulfat $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, indem sie bei der Temperatur von 21° gemäß folgender Gleichung in ein Doppelsalz, den Astrakanit, übergeht:

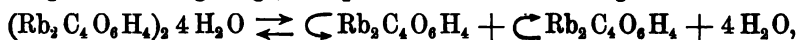


Unterhalb 21° entstehen hingegen aus dem mit 13 Mol. Wasser versetzten Doppelsalz wieder die beiden links stehenden Einzelsalze.

Dieser Fall ist also analog der Racematbildung aus den beiden einzelnen Bestandteilen, dem Rechts- und Linkstartrat, bei 27° .

Dementsprechend besteht auch bei der Umwandlungstemperatur in beiden Fällen dasselbe eigentümliche Löslichkeitsverhältnis, indem bei dieser die Löslichkeit beider Systeme gleich wird und die beiden Löslichkeitskurven sich schneiden.

Am Rubidiumracemat, das bei 40° eine ähnliche Umwandlungserscheinung zeigt, entsprechend der Gleichung:



bei dem aber gerade die Spaltung sich bei Temperaturerhöhung vollzieht, wurden folgende Löslichkeiten (in Mol $\text{Rb}_2\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4$ auf 100 Mol Wasser) gemessen:

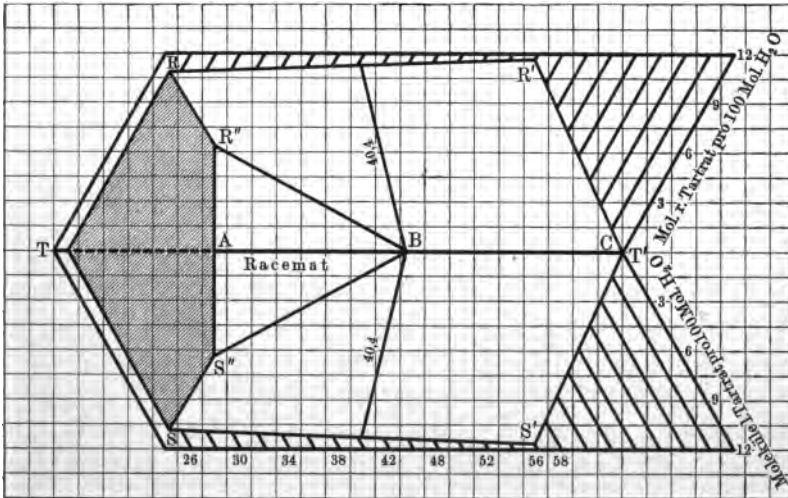
Löslichkeit an	$25,0^\circ$	$35,0^\circ$	$40,4^\circ$	$40,7^\circ$	$54,0^\circ$
Tartratgemisch	13,—	—	—	13,5	13,8
Racemat	10,9	12,6	13,5	—	—

Noch in anderer Richtung lassen sich diese Löslichkeitsverhältnisse verfolgen, wenn man nämlich mit einem Überschuß des einen oder des anderen der beiden Antipoden arbeitet. An der Löslichkeit des Tartratgemisches wird dadurch nichts geändert; das Racemat dagegen bildet zwei neue gesättigte Lösungen, je nachdem l oder r im Überschuß zugefügt wird; dieselben enthalten gleichen Überschuß des betreffenden Antipoden und fallen bei der Umwandlungstemperatur zusammen:

Temperatur	r-Tartrat	l-Tartrat	$\frac{r-l}{r+l}$
$25,0^\circ$	9,15	2,8	0,53
$30,0$	8,46	4,11	0,35
$35,0$	7,8	5,12	0,21
$40,4$	6,74	6,71	0

In Fig. 9 sind diese Daten als Projektion eines Modells wiedergegeben. Auf TT' ist die Temperatur abgemessen, auf TR und TS (im Modell senkrecht zueinander) die Menge der resp. Antipoden. Also entsprechen AB , BC , RR' und SS' , $R''B$ und $S''B$ der Löslichkeit von Racemat, Antipodenmischung, Antipoden und Racemat mit je einer Antipode.

Fig. 9.



Eine letzte Beziehung, welche sich auch bei den Doppelsalzen gezeigt hat, findet sich hier wieder: die Spaltung oder Racematbildung bei höherer Temperatur hängt nämlich zusammen mit der Kristallwassermenge, indem die Umwandlungen immer so erfolgen, daß sich beim Erwärmen Kristallwasser abscheidet; es kommt dies daher, daß Wasserabspaltung Wärme absorbiert, und Gleichgewichtsverschiebung mit ansteigender Temperatur immer von Wärmeabsorption begleitet ist.

Zahlreich sind die bis jetzt verfolgten Fälle von Umwandlung und spontaner Spaltung nicht. Außer den beiden erwähnten, Natriumammonium- und Rubidiumracemat, sind noch anzuführen:

Natriumkaliumracemat (mit Goldschmidt und Jorissen¹⁾),

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 49 und 505 (1895).

Ammoniumbimalat (mit Kenrick¹⁾), Kaliumracemat (mit Müller²⁾), Methylmannosid (Fischer u. Beensch³⁾), Kampferoxim (Adriani⁴⁾).

Ohne Andeutung einer Umwandlungstemperatur wurden durch spontane Trennung geschieden⁵⁾:

Zinkammoniumlaktat, Asparagin, Gulonsäurelaktat, Glutaminsäure und -chlorhydrat, Homoasparaginsäure, Kampfersäure, Isohydrobenzoin, Phenylglyzerinsäure, Kampfersulfochlorid, Cis- π -Kampfersäure.

Charakterisierung von Racemat und Antipodengemisch. Pseudoracemie.

Der Unterschied zwischen Racemat und Antipodengemisch ist bisweilen so auffallend, daß ein besonderes Merkmal unnötig ist. Die mit einem Wassermolekül kristallisierende Traubensäure z. B. ist dadurch allein schon vom anhydri-schen Tartratgemisch verschieden. Auch die Kristallform kann, falls die Ausbildung eine gute ist, entscheiden; Pasteur zeigte dies zum ersten Male beim Natriumammoniumtartrat. Die Mehrzahl der Fälle liegt jedoch so, daß die Zusammensetzung keinen Ausweis gibt und daß es z. B. überaus schwierig ist, die beiden enantiomorphen Formen nebeneinander zu erkennen.

Gerade in letzter Zeit sind diesbezügliche Methoden ausgearbeitet worden, die erwähnt zu werden verdienen; dieselben haben zwar zu einer praktischen Spaltung nicht geführt, da gerade hier die eine der Antipoden schon da sein muß, immerhin aber haben sie die Erkenntnis der Umwandlungserscheinung gefördert, welche für die Möglichkeit einer praktischen Spaltung eine Handhabe bietet.

Das einfachste Merkmal liefert der Übergang in einen anderen Aggregatzustand, also in Dampf oder Flüssigkeit. Beim Schmelzen verhält sich das Racemat dadurch von der Tartratmischung verschieden, daß der Schmelzpunkt durch Zusatz von

¹⁾ Berl. Ber. 30, 1749 (1897); 31, 528 u. 2206 (1898). — ²⁾ Ebenda 32, 857 (1899). — ³⁾ Chem. Zentralbl. 1897, I, 282. — ⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 467 (1900). — ⁵⁾ Meyerhoffer, Gleichgewicht der Stereomeren 1907, S. 26 u. 46.

einer der Antipoden im ersten Falle sinkt, im letzteren ungeändert bleibt.

Damit sich nun auch die erwähnte Möglichkeit, auf dem Wege der Schmelzung eine Umwandlungstemperatur zu erkennen, zeigt, sei die vollständige Schmelzkurve gegeben.

Ein entsprechendes Bild wie die Schmelzkurve bieten die Löslichkeitskurven, was schon aus Fig. 9 auf S. 35 ersichtlich ist, indem ein Querschnitt, senkrecht zur Temperaturachse oberhalb oder unterhalb des Umwandlungspunktes, z. B. $R'CS'$ und $RR''AS''S$ den beiden Figuren 10 und 11 entspricht. Entscheidend ist demnach, daß eine Antipodenmischung durch Überschuß der einen Antipode weder in Löslichkeit noch in

Fig. 10.

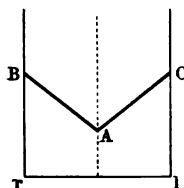
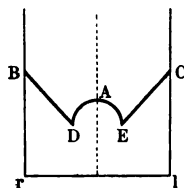
Fig. 11¹⁾.

Fig. 10. B und C Schmelzpunkte der Antipoden, A Schmelzpunkt der inaktiven Antipodenmischung.

Fig. 11. B und C Schmelzpunkte der Antipoden. A Schmelzpunkt des Racemates. D und E Schmelzpunkt vom Racemat plus Antipode.

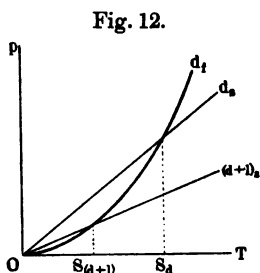
Schmelzpunkt geändert wird, während das Racemat durch diesen Zusatz eine andere Lösung und einen anderen Schmelzpunkt ergibt.

Auch die Schmelzpunkte eines zweiten Körpers zeigen bei Zusatz von bzw. Antipodenmischung und Racemat mit Antipode Bilder, die den obigen Figuren entsprechen, und hier hat man es, wie noch sicherer bei der Löslichkeitsbestimmung, in der Hand, eine etwaige Umwandlungstemperatur nachzuweisen, wie Bruni²⁾ (für die Gefrierpunkte, welche schließlich den Schmelz-

¹⁾ Adriani, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 467 (1900). Bei Weinsäuredimethylester sind B und C $43,3^\circ$; D und E $41,6^\circ$; A $89,4^\circ$. — ²⁾ Gazz. chim. 30, 1, 35 (1900); Bruni und Finzi, Atti R. Accad. Lincei (5) 13, II, 349 (1904).

punkten entsprechen) andeutete und Adriani¹⁾ für die Kampferoximverwandlung (S. 39) bei 103° nachwies.

Betrachtung der gesättigten Dampfkurven erlaubt, wie besonders Meyerhoffer zeigte, noch einen Schritt weiter zu gehen und



sogar die Schmelzpunkte von Antipoden und deren Mischung rechnerisch zu verknüpfen. In Fig. 12 sind dazu die Maximaltensionen der einen Antipode im festen und flüssigen Zustande als d_f und d_s graphisch dargestellt; deren Schnittpunkt entspricht dem Schmelzpunkt S_d . In der Antipodenmischung behält, im festen Zustande, jede Antipode ihre Maximaltension,

jetzt als Partialtension; im flüssigen Gemisch ist, entsprechend der Tatsache, daß dasselbe den gleichen Siedepunkt hat als die Antipoden, die Partialtension $(d + l)_s$ die Hälfte von d_s , der Schmelzpunkt dieser Mischung wäre also $S_{(d+l)}$. Unter Anwendung der Formel:

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

oder, integriert für konstantes q (Kg molekulare Verdampfungswärme):

$$lp = a - \frac{q}{2T}$$

und

$$l \frac{p_f}{p_s} = a_f - a_s - \frac{q_f - q_s}{2T} = A - \frac{W}{2T}$$

entsteht hieraus annähernd, indem $p_f = p_s$ für S_d , und $2p_f = p_s$ für $S_{(d+l)}$ ist:

$$S_d - S_{(d+l)} = 1,4 \frac{S_d^2}{W},$$

wo W die molekulare latente Schmelzwärme der Antipode bedeutet. Mit der bekannten Schmelzwärme organischer Verbindungen berechnen sich Zahlen zwischen 15 und 45°. Beim Gulonsäurelaktone, dessen Antipoden bei 180° schmelzen, während

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 453 (1900); 36, 168 (1901).

die Mischung bei 160° schmilzt, liegt also der beobachtete Wert zwischen den berechneten Grenzen.

Eine kürzlich beobachtete Erscheinung sei hier noch erwähnt, nämlich die von Pope und Kipping¹⁾ beim Kampferoxim z. B. gefundene Pseudoracemie; sie besteht darin, daß Mischungen von Antipoden in den verschiedensten Verhältnissen homogen sein können. Es ist hier an eine isomorphe Mischung oder feste Lösung zu denken. Die ganze Schmelzkurve von l bis d nimmt hier die Form einer gekrümmten Linie an, wie dies Adriani beim Kampferoxim oberhalb 103° bestätigen konnte.

II. Anwendung von aktiven Verbindungen zur Darstellung der isolierten Antipoden.

Auch diese Methode wurde zuerst von Pasteur angewendet bei Spaltung der Traubensäure durch Cinchonin. Dieselbe hat seitdem eine so ausgedehnte Anwendung gefunden, daß sie zur Darstellung der aktiven Modifikationen wohl die ausgiebigste ist; aber auch in anderer Weise als beim erwähnten Versuch von Pasteur ließ sich Spaltung durch aktive Körper erzielen, und so sind nacheinander die Spaltung im Pasteurschen Sinne, die Trennung durch Reaktionsgeschwindigkeit und die asymmetrische Synthese zu erwähnen.

A. Spaltung der inaktiven Komplexe durch aktive Verbindungen.

Die Trennung der Antipoden mit Hilfe von damit verbindungsfähigen aktiven Körpern läßt sich, wie obiges Beispiel an Traubensäure zeigte, bei Säuren durch aktive Basen erzielen. Umgekehrt, wie u. a. Ladenburg beim synthetischen Coniin durchführte, läßt sich auch eine Base durch eine aktive Säure, im gegebenen Falle Weinsäure, in die Antipoden spalten. Dann zeigte Fischer, wie den Aminosäuren, z. B. Leucin, denen ein genügend saurer Charakter zur Spaltung mit aktiven Basen abgeht, durch vorübergehende Einführung einer Acetylgruppe dieser

¹⁾ Proc. chem. Soc. 135 (1896/97); Zeitschr. f. Krist. 30, 443 (1899).

Charakter verliehen werden kann. In gleicher Weise läßt sich die Fähigkeit der Aldehyde und Ketone, sich mit Aminen zu verbinden, anwenden¹⁾ bei Spaltung des Isodiphenylhydroxyäthylamins, und mit Hydrazinen²⁾ bei Spaltung der Arabinose.

Sämtliche Methoden, denen jetzt zur Spaltung die größte Bedeutung zukommt, gründen sich darauf, daß die in Rede stehenden Verbindungen, welche man allgemein als:



bezeichnen kann, keineswegs Antipodencharakter haben und sich trennen lassen wie gewöhnliche Isomeren, durch verschiedene Löslichkeit etwa.

Dazu kommt jedoch noch die Tatsache, daß auch derartige Verbindungen, die keinen Antipodencharakter besitzen, sich dennoch wie Antipoden zu Komplexen verbinden können, denen Fischer den Namen partielle Racemate beigelegt hat. Bei diesen kann auch wieder die Umwandlungstemperatur eine Rolle spielen; dieselbe wurde tatsächlich von Ladenburg und Doktor³⁾ beim traubensauren Strychnin beobachtet, indem unterhalb 30° das partielle Racemat, oberhalb das Tartratgemisch stabil ist; dies entspricht wiederum dem geringeren Kristallwassergehalt des letzteren.

Auch in den Löslichkeitsverhältnissen zeigt sich die früher als charakteristisch für die Umwandlungstemperatur erwähnte Erscheinung; die gesättigten Lösungen von Racemat und Tartratgemisch werden, wie auch Ladenburg fand, bei 30° gleich; der Lauf der Löslichkeitskurven muß aber noch von einem durch den Nicht-Antipodencharakter der beiden Tartrate bedingten verwickelnden Faktor beeinflusst werden; doch wurde dies durch die Beobachtung bisher noch nicht belegt⁴⁾.

Ein zweiter Fall wurde beim anhydrischen partiell racemischen Tartrat von d- und l-Pipekolin beobachtet, das oberhalb 39° aus der Mischung der kristallwasserhaltigen Einzelverbindungen entsteht.

¹⁾ Erlenmeyer jr. und Arnold, Berl. Ber. 36, 976 (1903); Ann. d. Chem. u. Pharm. 337, 307 (1904). — ²⁾ Neuberg, Berl. Ber. 36, 1192 (1903). — ³⁾ Ebenda 32, 50 (1899). — ⁴⁾ Roozeboom, Ebenda 32, 539 (1899); Meyerhoffer, Gleichgew. usw., S. 48.

Wie Meyerhoffer hervorgehoben hat, liegt hier das vollständige Analogon der jetzt so eingehend verfolgten Bildung und Spaltung von Doppelsalzen vor, mit der charakteristischen Umwandlungstemperatur, bei der sich totale Spaltung vollzieht, und dem dieser vorangehenden Umwandlungsintervall, in dem durch ein Lösungsmittel das partielle Racemat teilweise unter Abgabe der einen Komponente zerfällt.

Zu bemerken ist aber, daß die Bildung eines partiellen Racemats Ausnahme, diejenige eines Racemats Regel ist, was den großen praktischen Wert dieser Spaltungsmethode bedingt.

B. Spaltung durch Reaktionsgeschwindigkeit.

Während die erwähnten Methoden sich auf Gleichgewichtsverhältnisse stützten (nur bei Übersättigung kann durch Einbringen einer Antipode deren Geschwindigkeit des Ausscheidens zur Spaltung benutzt werden), hat Marckwald auf die Möglichkeit hingewiesen, daß asymmetrischer Angriff auf Antipoden verschieden schnell vor sich gehen könne.

Verwirklicht wurde in dieser Weise die teilweise Trennung der rac.-Mandelsäure durch l-Menthylamin unter Bildung von Amid¹⁾. Aus den Versuchen wurde das Geschwindigkeitsverhältnis berechnet und ergab sich von Rechts- zu Linksmandelsäure auf 0,86. Seitdem ist eine ziemlich umfassende Reihe von Beispielen auf dem Gebiete der Esterverseifung aufgefunden worden; so bleibt z. B. bei der teilweisen Verseifung der rac.-Mandelsäuren mit l-Menthol ein Produkt zurück, das eine der Antipoden der Mandelsäure im Überschuß enthält²⁾.

C. Die asymmetrische Synthese.

Während die vorangehenden Methoden wesentlich auf eine Trennung der je zu 50 Proz. im inaktiven Komplex vorhandenen Antipoden hinzielten, bezweckt die asymmetrische Synthese eine direkte Darstellung der einzelnen Antipode, und kann also im Idealfalle 100 Proz. Ausbeute aufweisen.

¹⁾ Marckwald und Meth, Berl. Ber. 38, 801 (1905). — ²⁾ Mc Kenzie und Thompson, Trans. chem. Soc. 87, 1004 (1905); 91, 1814 (1907).

Geht man von einer aktiven Verbindung aus, so wird durchweg dies Ziel ohne weiteres bis zum gewissen Grade erreicht, da Neueinführung einer Asymmetrie stets zugunsten der einen Antipode stattfindet. So bildet die aktive Mannose $C_6H_{11}O_5(COH)$ mit Cyanwasserstoff im wesentlichen nur ein einziges Nitril $C_6H_{11}O_5(CHCNOH)$.

Geht man von einer inaktiven Verbindung aus, so ließe sich ähnliches erwarten, falls vorübergehend ein asymmetrischer Komplex ersterer angehängt wird. Versuche in diesem Sinne, von Fischer und Slimmer zunächst, blieben anfangs erfolglos, bis es Marckwald und McKenzie¹⁾ gelang, an mehreren Beispielen die Richtigkeit des Grundgedankens zu erweisen, wiewohl der praktische Erfolg durch ziemlich geringes Vorherrschen der einen Antipode zu wünschen übrig ließ.

So wurde das Brucinsalz der Methyläthylmalonsäure $CO_2HC(CH_3)(C_2H_5)CO_2H$ durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd zur entsprechenden Verbindung der Methyläthylelessigsäure, welche sich schwach linksdrehend zeigte. Ebenso gab der (Links-) Menthylester von Benzoylameisensäure $C_6H_5.CO.CO_2H$ durch Reduktion eine Mandelsäure, in welcher die Linksmodifikation etwas vorherrschte. Daß bei derartigen Versuchen nur eine geringe asymmetrische Wirkung beobachtet wurde, erinnert an die Tatsache, daß die Löslichkeit einer Antipode von der Aktivität des Lösungsmittels nicht merkbar beeinflusst wird (S. 8); dasselbe fand Bredig²⁾ für die Reaktionsgeschwindigkeit. Obige Versuche scheinen außerdem anzudeuten, daß erst durch Kohlenstoff- (nicht Sauerstoff-)bindung die asymmetrische Wirkung wesentlich übertragen wird.

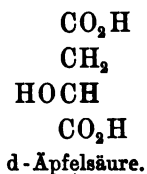
¹⁾ Berl. Ber. 37, 4696 (1904); Trans. chem. Soc. 85, 1249 (1904); 87, 1004, 1373 (1905); 89, 365 (1906). — ²⁾ Balcom, Dissert. Heidelberg 1905.

Fünftes Kapitel.

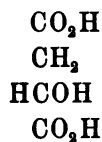
Ortsbestimmung bei Stereoisomeren.

I. Aliphatische Verbindungen.

Nachdem die Zahl der Stereoisomeren mit den Erwartungen übereinstimmt, handelt es sich jetzt um eine ähnliche Aufgabe, wie in der aromatischen Reihe bei der Identifikation der drei isomeren Derivate, die man mit den Symbolen 1.2, 1.3, 1.4 bezeichnet. Bis jetzt ist diese Aufgabe für Stereoisomeren nur teilweise zu lösen; welche von den zwei enantiomorphen Konfigurationen z. B. der linksdrehenden Verbindung entspricht, ist unentschieden. Hier ist, aus später zu erwähnenden Gründen, von Fischer eine willkürliche Wahl getroffen, damit bei den verschiedenen Autoren Eindeutigkeit in den Symbolen bestehe, und zwar die folgende für Äpfelsäure:



d-Äpfelsäure.

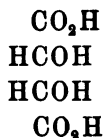


l-Äpfelsäure (natürliche aus
Vogelbeeren).

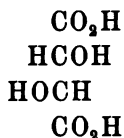
Das d bezieht sich nicht auf die Drehungsrichtung, sondern ist Gruppenmerkmal. Zu bemerken ist hierbei, daß die Antipoden streng genommen nicht in zwei unter sich zusammenhängende Gruppen unterzubringen sind, wie es bei der Ortho-, Meta- und Parabisubstitution des Benzols der Fall ist: aus den d-CXYZV kann z. B. d-CxYZV entstehen, indem X durch x ersetzt wird,

dagegen l-CYxZV, indem nacheinander Y durch x und X durch Y ersetzt werden. Und so ist das Zusammenbringen in eine d-Gruppe nur unter bestimmter Wahl der Umwandlungsweise möglich. Die Schlußfolgerung inbezug auf Konfiguration hält sich jedoch aufrecht¹⁾).

Indem also bei einem asymmetrischen Kohlenstoffatom die Verteilung der beiden Symbole auf die beiden Isomeren eine willkürliche ist, liegt die Sache anders da, wo mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome auftreten. Von solchen Typen ist schon früher die Rede gewesen. Für die Mesoweinsäure z. B. (S. 20) ließ sich das Symbol:



der Symmetrie wegen als Ausdruck des „inaktiven, nicht spaltbaren Typus“ wählen, während! die beiden übrigen für Rechts- und Linkssäure bleiben. Zwischen den letzteren entscheidet man dann auf Grund jener oben angeführten willkürlichen Wahl bei der Äpfelsäure. Die dort mit d bezeichnete Äpfelsäure entsteht nämlich aus der natürlichen Rechtsweinsäure. Diese letztere ist demnach als d-Weinsäure zu bezeichnen und entspricht dem Symbol:



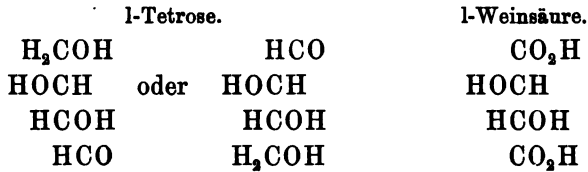
d-Weinsäure aus Trauben.

Das Hauptinteresse dieser Konfigurationsbestimmungen gipfelt in den Kohlehydraten, weil dort die Verhältnisse am besten geklärt sind und wichtige, physiologische Eigenschaften sich mit dieser Konfiguration eng verknüpft gezeigt haben. Bei den beiden einfachsten Kohlehydraten H_2CO und HCOCH_2OH , Methylaldehyd und Glykolaldehyd kommt wegen fehlender Asymmetrie die Kon-

¹⁾ Fischer, Berl. Ber. 40, 102 (1906).

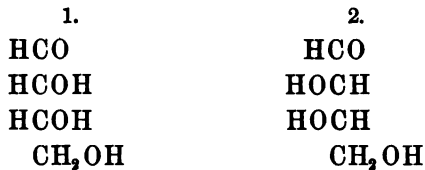
figurationsfrage noch nicht zur Sprache; erst beim dritten, $\text{HCOCHOHCH}_2\text{OH}$, der Glycerose, wäre dies der Fall; dieselbe ist jedoch noch nicht aktiv erhalten worden.

In der vierten Kohlehydratgruppe, bei den sogenannten Tetrosen $\text{HCO}(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ ist die Konfigurationsbestimmung teilweise möglich gewesen, indem die von Maquenne aus 1-Xylose (natürlicher Xylose) erhaltene 1-Tetrose bei Oxydation 1-Weinsäure gab:



Die beiden ersten Symbole sind identisch, wie sich durch Drehung in der Papierebene um 180° zeigen läßt.

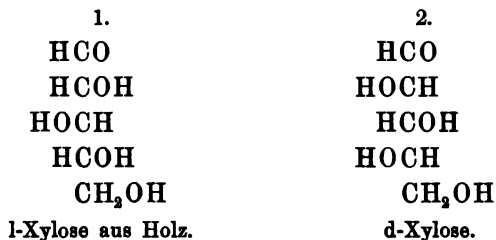
Von Tetrosen sind weiter bekannt die beiden dem Typus der inaktiven Mesoweinsäure entsprechenden Erythrosen:



Auf Grund ihrer Beziehungen zu den Arabinosen ist 1 als d- und 2 als l-Erythrose zu bezeichnen.

Pentosen.

Die drei asymmetrischen Kohlenstoffatome liefern uns $2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$ Isomere:



3.	4.
HCO	HCO
HCOH	HOCH
HCOH	HOCH
HOCH	HCOH
CH ₂ OH	CH ₂ OH
l-Lyxose.	d-Lyxose.
5.	6.
HCO	HCO
HOCH	HCOH
HOCH	HCOH
HOCH	HCOH
CH ₂ OH	CH ₂ OH
l-Ribose.	d-Ribose.
7.	8.
HCO	HCO
HCOH	HOCH
HOCH	HCOH
HOCH	HCOH
CH ₂ OH	CH ₂ OH
l-Arabinose aus Gummi.	d-Arabinose.

Hier erkennt man 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8 als optische Antipoden. Wir kommen bei der Konfigurationsbestimmung einen Schritt weiter, wenn wir verfolgen, was aus diesen acht Symbolen wird, sobald die unterste und oberste Gruppe gleichartig werden. Dann verliert das mittlere Kohlenstoffatom seinen asymmetrischen Charakter und es können nur noch $2 \cdot 2 = 4$ verschiedene Formen auftreten. Wir ersetzen z. B. HCO und CH₂OH durch CO₂H und gelangen dadurch zu den Trioxyglutarsäuren. Die Symbole 1 und 2 werden damit inaktiv und identisch (Drehung um 180° in der Papierebene) und gehen in das folgende Symbol I über. 3 und 4 bleiben aktiv, behalten ihren Antipodencharakter und werden zu II und III. 5 und 6 werden wiederum inaktiv und identisch und liefern Symbol IV. 7 und 8 bleiben aktiv, sind auch Antipoden, kommen aber nach Drehung um 180° in der Papierebene auf II und III hinaus.

I.	II.
CO_2H	CO_2H
HCOH	HCOH
HOCH	HCOH
HCOH	HOCH
CO_2H	CO_2H
inaktiv	aktiv
III.	IV.
COOH	COOH
HOCH	HOCH
HOCH	HOCH
HCOH	HOCH
COOH	COOH
aktiv	inaktiv

Die beiden Xylosen gehen durch Oxydation in inaktive Trioxyglutarsäuren über; es sind für sie also nur die vier Symbole 1, 2, 5 und 6 möglich, welche zu den inaktiven Formen I und IV führen. Jetzt geht ferner die natürliche Xylose nach Wohl unter Fortnahme der an HCO haftenden HCOH -Gruppe in l-Tetrose und diese in l-Weinsäure über; das ist aber nur mit Form 1 möglich; die natürliche Xylose ist somit als l-Xylose zu bezeichnen und mit Symbol 1 darzustellen; 2 entspricht dann der d-Xylose.

Da die Arabinosen durch Oxydation aktive Trioxyglutarsäuren geben, können sie nur dem Typus II oder III bzw. den Formen 3 und 4 oder 7 und 8 entsprechen. Nun werden 3 und 4, wie wir gleich sehen werden, von den Lyxosen in Anspruch genommen, es bleiben also nur 7 und 8 für die Arabinosen. Die natürliche Arabinose ist l-Arabinose und entspricht 7, da ihre Antipode (8) durch Wohlschen Abbau aus d-Glukose erhalten wurde. Den Ribosen entsprechen 5 und 6, erstens weil sie durch Oxydation und Reduktion inaktiv werden und zweitens, weil sie durch Inversion der α -Asymmetrie, d. h. der an HCO haftenden HCOH -Gruppe in die Arabinosen übergehen. 3 und 4 bleiben für die Lyxosen; die d-Lyxonsäure $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ wird nämlich durch Inversion der α -Asymmetrie aus der l-Xylonsäure gewonnen.

CO ₂ H				CO ₂ H			
HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
Allo-schleimsäure (inaktiv)				Schleimsäure (inaktiv)			
d				l			
Talochleimsäuren				Zuckersäuren			
d				l			
Idozuckersäuren				Mannozuckersäuren			
d				l			

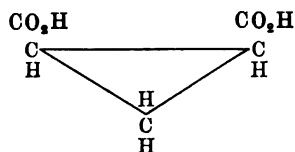
Hexosen.

Bei den Aldohexosen haben wir vier asymmetrische Kohlenstoffatome, demnach 16 mögliche Isomere. Werden die beiden inneren und die beiden äußeren Kohlenstoffatome strukturidentisch, so bleiben nur noch vier Antipodenpaare und zwei inaktive Formen übrig; so kommen wir, wenn die obere und untere Gruppe in CO₂H besteht, zu den Tetraoxyadipinsäuren, die im nebenstehenden Schema dargestellt sind.

II. Zyklische Verbindungen.

Die Verhältnisse haben sich bei den zyklischen Verbindungen ebenfalls wesentlich dadurch geklärt, daß für den inaktiven, nicht spaltbaren Typus die Konfiguration feststeht, während für die Antipoden zwischen den übrigen Symbolen zu wählen ist.

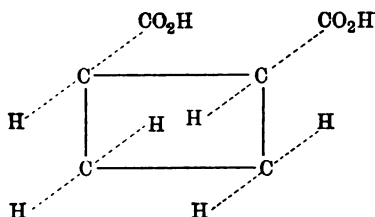
Im einfachsten Falle, bei Trimethyldikarbonsäure, ist schon nach früherem klar, daß die nicht spaltbare Cissäure dem Symbol:



entspricht, während die beiden anderen Symbole für die aus der

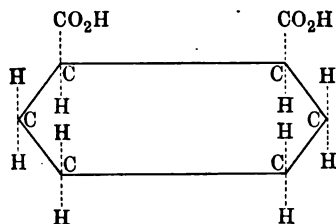
Transsäure erhaltenen Antipoden gelten, zwischen denen wiederum nicht zu entscheiden ist.

Bei der 1, 2-Tetramethylen-dikarbonsäure kommt der inaktiven unspaltbaren Form (Schmelzp. 137 bis 138°) folgende cis-Konfiguration zu:



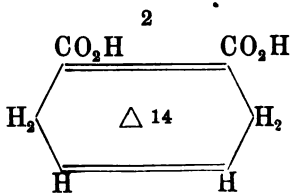
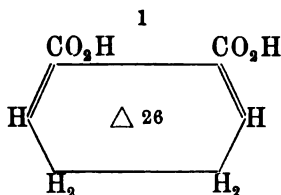
Die beiden anderen möglichen Symbole bleiben für die racemische trans-Form (Schmelzp. 131°).

Auch bei den Hexahydrophthalsäuren liegt die Sache ähnlich. Die Konfiguration der inaktiven cis-Form ist folgende:



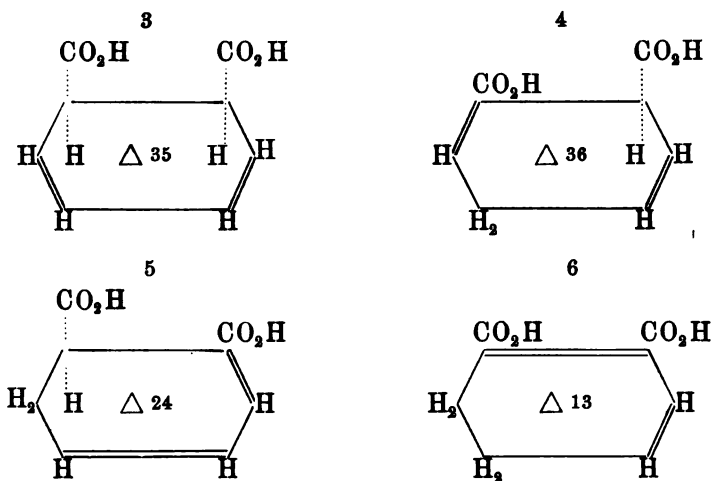
Die ebenfalls erhaltenen Antipoden ¹⁾ der isomeren Säure decken die beiden anderen trans-Formen.

Von den Dihydrophthalsäuren $C_6H_4(CO_2H)_2$ sind sechs Ringsysteme möglich, falls keine Doppelbindungen an demselben Kohlenstoff zusammentreffen ²⁾:



¹⁾ Werner und Conrad, Berl. Ber. 32, 3046 (1899). — ²⁾ v. Baeyer, Liebigs Ann. 269, 145 (1892).

van 't Hoff, Lagerung der Atome im Räume. 3. Aufl.



Man sieht, daß 3 in cis- und trans-Form möglich ist, wieweil letztere, ebenso wie 4 und 5, Antipodencharakter hat. v. Baeyer erhielt 1, 2, 5 und die beiden Formen von 3. Die Spaltung von 3 in trans-Form führte Neville¹⁾ aus, während diejenige von 5 Proost²⁾ gelang. Abati und de Bernardinis³⁾ schließlich stellten das Anhydrid einer Dihydrophthalsäure dar, welche vielleicht einer der beiden noch unbekannten Säuren 4 oder 6 entspricht.

III. Die Enzymwirkung.

Bekanntlich hat wiederum Pasteur das verschiedene Verhalten der Antipoden Organismen gegenüber auf die durchweg asymmetrische Struktur der letzteren zurückgeführt und zur Spaltung oder vielmehr zur Isolierung von Antipoden verwandt. Prinzip dabei ist, daß eine der Antipoden durch Organismen schneller umgewandelt wird als die andere, welche oft sogar praktisch ungeändert bleibt. Pasteurs erster diesbezüglicher Versuch wurde mit Schimmelpilz (*Penicillium glaucum*) durchgeführt; derselbe oxydiert rechtsweinsaures Ammoniak in wässriger

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. 892, 1744 (1906). — ²⁾ Berl. Ber. 27, 3185 (1894). — ³⁾ Rend. Acc. Napoli 1905, p. 10.

Lösung nach Zusatz von Phosphaten, so daß, ausgehend von Traubensäure, das l-Salz übrig bleibt.

Nicht von sämtlichen Organismen wird aber immer dieselbe Antipode vorwiegend angegriffen, so z. B. entsteht aus inaktiver racemischer Glyzerinsäure mit *Penicillium* die linke, mit *Bacillus ethaceticus* die rechte Modifikation¹⁾.

Mit diesem asymmetrischen Angriff hängt offenbar zusammen, daß die Organismen wesentlich aktive Verbindungen produzieren; dies zeigt sich vorwiegend bei der Pflanze, aber auch Tiere entwickeln (im Harn etwa) mitunter aktive Verbindungen, die von inaktiven herrühren. Wohlgemuth²⁾ fand z. B., daß von racemischem, inaktivem Leucin und anderen Aminosäuren die im Körper vorkommende Komponente annähernd verbrannt, die andere, körperfremde, teilweise oder ganz im Harn ausgeschieden wird.

Mit der oben erwähnten Möglichkeit, daß der eine Organismus die eine, der andere die andere Antipode wählt, hängt wohl auch zusammen, daß z. B. die eine Pflanzenart Kampfer, die andere deren Antipode Matrikaria-Kampfer produziert. Dies sind allerdings stereochemisch noch nicht direkt greifbare Tatsachen, und so seien jetzt die dazu wichtigen Erscheinungen hinzugezogen.

Ein erster diesbezüglicher Schritt ist die Möglichkeit, das Leben auszuschalten und statt der Organismen selbst die eigentümlichen, darin enthaltenen Substrate, von denen die Wirkung ausgeht und die als Enzyme bezeichnet werden, anzuwenden. So wurde von Berthelot die Invertase, von Buchner die Zymase isoliert. Die wichtigsten Enzyme seien hier zusammengestellt³⁾:

1. Gärungsenzyme: Zymase,
2. Oxydierende Enzyme: Laccase,
3. Reduzierende Enzyme,
4. Hydrolytische Enzyme, zu denen die meisten gehören:
Diastase, Emulsin, Lipase, Urase, Pepsin, Trypsin, Pektase.

¹⁾ Lewkowitsch, Berl. Ber. 16, 2721 (1883); Tutton, Journ. Chem. Soc. Trans. 1891, 233. — ²⁾ Berl. Ber. 38, 2064 (1905). — ³⁾ Buchner, Die Zymasegärung 1903, S. 45.

Ein zweiter Schritt wurde von Fischer getan, indem er nachwies, daß ein gegebenes Enzym von verschiedenen Stereomeren diejenigen angreift, welche in der Konfiguration eine gemeinsame Gruppe aufweisen. Von den Hexosen sind z. B. durch Hefemaltase bzw. Zymase nur vergärbare:

d-Glukose	d-Mannose	d-Fruktose	d-Galaktose
HCO	HCO	CH ₂ OH	HCO
HCOH	HOCH	CO	HCOH
HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
HCOH	HCOH	HCOH	HOCH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH

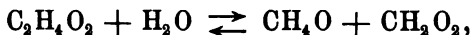
Darunter stehen sich d-Glukose, d-Mannose und d-Fruktose in der Konfiguration am nächsten, da dieselbe an den drei unteren asymmetrischen Kohlenstoffatomen gleich ist; die drei Stoffe vergären gleich leicht. Auch die d-Galaktose vergärt, aber bedeutend schwieriger, weist auch in einem der drei unteren asymmetrischen Kohlenstoffatome andere Konfiguration auf.

Diese ganz allgemein beobachtete Fähigkeit der Enzyme, nur eine besondere Konfigurationsanordnung anzugreifen, hat Fischer zu seinem bekannten Vergleich mit „Schlüssel und Schloß“ veranlaßt, und der verschiedene Angriff verschiedener Enzyme wird auch wohl mit kleinen Konfigurationseigentümlichkeiten derselben zusammenhängen; diese Enzyme gehören jedoch zu den kompliziertesten Verbindungen, vielleicht der Eiweißgruppe, über denen bis jetzt noch völliges Dunkel liegt. Winther¹⁾ findet, daß Angriff durch bestimmte Organismen mit geringerer Löslichkeit bestimmter Alkaloidverbindungen Hand in Hand geht. In der Wirkung auf Wein-, Milch-, Mandel- und Äthoxybernsteinsäure besteht diesbezüglich Ähnlichkeit zwischen *Penicillium* und Strychnin, zwischen Schizomyceten und Cinchonin.

Von allmählich zunehmender Bedeutung wird eine weitere Wirkung der Enzyme, die schließlich auch wohl mit der Konfigurationsfrage zusammenhängt, nämlich die Reversion.

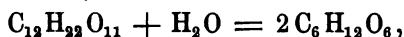
¹⁾ Berl. Ber. 20, 3016 (1895).

Theoretisch ließ sich voraussagen, daß ein Enzym, falls dessen Wirkung derjenigen eines sogenannten idealen Katalysators entspricht, nur die Erreichung eines Gleichgewichtes beschleunigen kann und daß also, falls die Spaltprodukte durch Enzymwirkung schneller entstehen, wie bei der Ätherifikation die Verseifungsprodukte:



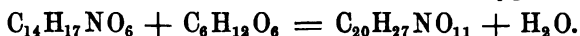
auch der entgegengesetzte Vorgang, d. i. die Esterbildung, beschleunigt werden muß.

Während für Katalysatoren derartiges schon längst durch Versuche belegt war, gelang es erst Hill¹⁾ einen ähnlichen Schritt auf dem Gebiete der fermentativen Wirkungen zu tun, indem er die aus Maltose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) durch Hefenmaltase entstehende Glukose:



in eine isomere Form der Maltose (Isomaltose) durch Maltase zurückverwandelte.

Die erste auf diesem Wege gelungene reversible Synthese rührt von Emmerling²⁾ her, der mittels Maltase aus dem Glukosid von Mandelsäurenitril und Glukose Amygdalin erhielt:



Seitdem hat sich das Tatsachenmaterial gehäuft und man kann schon in den meisten physiologisch wichtigen Körpergruppen auf vereinzelte Beispiele von Synthesen durch hydrolytische Enzyme hinweisen:

1. Fette. Diese Verbindungen gehören als zusammengesetzte Äther des Glycerins zu den oben erwähnten Ätherifikationsprodukten und boten sich somit als naheliegende Versuchsobjekte dar. Tatsächlich hat sich die Lipase, welche Fette verseift, auch als fettbildender Körper erwiesen. So gelang es Kastle und Löwenhardt³⁾ Äthylbutyrat durch Diastase, Hanriot⁴⁾ und Pottevin⁵⁾ Glyzeride u. a. ein Mono-oleat zu erhalten.

2. Kohlehydrate. Neben der oben mitgeteilten Synthese von Isomaltose durch Hill ist noch diejenige durch Fischer und

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 173, 634 (1894); Berl. Ber. 34, 1380, 2206 (1901); Emmerling, Ebenda 34, 600 (1901). — ²⁾ Ebenda 34, 3810 (1901). — ³⁾ Am. Chem. Journ. 26, 533 (1901). — ⁴⁾ Compt. rend. 132, 212 (1901). — ⁵⁾ Ebenda 136, 1152 (1903).

Armstrong¹⁾ zu erwähnen, welche eine Mischung von Galaktose und Glukose (Spaltprodukte des Milchzuckers) mit Kefir behandelten, jedoch statt des erwarteten Milchzuckers die isomere Isolaktose erhielten; mit Emulsin erhielt derselbe aus Glukose anscheinend Maltose²⁾. Besonders wichtig, jedoch noch nicht abgeschlossen, ist eine ähnliche Untersuchung der Zuckerinversion von Visser³⁾, welche Andeutung von Zuckerbildung aus Glukose und Lävulose enthält.

3. Glukoside. Auch in dieser Klasse kann ein sehr schönes, ebenfalls von Visser aufgefundenes Beispiel angeführt werden. Derselbe erhielt Salicin vermittelst Emulsin aus Saligenin und Glukose.

4. Eiweißkörper. Der Lösung einer der wichtigsten Fragen würden wir näher kommen, falls sich Taylors⁴⁾ Beobachtung bestätigt, daß mit Trypsin aus den Spaltungsprodukten von Protamin wieder Protamin zurückgewonnen werden kann.

Zu diesen Versuchen auf dem Gebiet der reversiblen Synthese durch Enzyme möge bemerkt sein, daß nur Aussicht vorliegt, falls das Gleichgewicht nicht zu einseitig verschoben ist, was nur bei Reaktionen ohne wesentliche Wärmeentwicklung zutreffen dürfte, wie bei der Eiweißspaltung⁵⁾. Die von Aberson versuchte Umkehrung der Gärung hat schon aus diesem Grunde wenig Aussicht. Dann auch wird es sehr auf die Reinheit des Enzyms ankommen zur Verwirklichung der Reversion und Vermeidung von Seitenwegen; nicht unwahrscheinlich wird ja gerade nur derjenige Schlüssel, der zum Öffnen dient, sich auch zum entsprechenden Schließen eignen.

Wenn die neueren Untersuchungen⁶⁾ anzudeuten scheinen, daß die Enzyme nicht vollständig als ideale Katalysatoren aufzufassen sind, sondern das Gleichgewicht um ein wenig verschieben und sich mit den in Rede stehenden Körpern verbinden⁷⁾, so dürfte das doch auf die Möglichkeit der Reversion nur unwesentlichen Einfluß haben.

¹⁾ Berl. Ber. 35, 3144 (1903). — ²⁾ Fischer, Faraday Lecture 1907; Chem. Soc. Trans., S. 1756. — ³⁾ K. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam 1904, S. 1766. Pantanelli Lincei 1906, S. 594. — ⁴⁾ University of California, Publ. Pathology 1907, S. 343. Über Parannuclein, Robertson, Journ. of Biol. Chem. 1907, S. 95. Siehe auch Herzog, Zeitschr. f. physiol. Chem. 39, 305 (1903). — ⁵⁾ Grafe, Archiv f. Hygiene 62, 216 (1907). — ⁶⁾ Bodenstein, Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 605; Euler, Hoppe-Seyler 1907, S. 146.

Sechstes Kapitel.

Umwandlung von optischen Antipoden.

Die bis jetzt betrachteten Verhältnisse bezogen sich auf festgelegte Konfigurationen, wie man diese sich etwa beim absoluten Nullpunkt zu denken hat. Darüber hinaus finden nach den kinetischen Auffassungen Atombewegungen statt, die zunächst um die obigen Gleichgewichtslagen als Zentren zu denken sind, dann aber darüber hinausgehen und zu dauernden Veränderungen der Konfiguration führen, die nunmehr zu erörtern sind.

I. Gleichgewichtslage bei einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Autoracemisation.

Der Zustand eines optischen Antipoden ist ein instabiler Zustand, der jedoch, wie bei organischen Verbindungen ziemlich oft, sich nicht als solcher direkt kundgibt; so kann bekanntlich z. B. die Rechtsweinsäure praktisch ungeändert aufbewahrt werden. Aber schon bei der Darstellung derselben zeigte sich deren Verwandlung in die racemische Traubensäure; ganz allgemein geht bei den optischen Antipoden, wenn das Herstellen des Gleichgewichtes, etwa durch Katalysatoren, Temperaturerhöhung oder Zeitaufwand begünstigt wird, die optische Aktivität verloren unter Bildung der Antipoden in gleichen Mengen oder deren Racemat.

Im einfachsten Falle, bei Anwesenheit eines einzigen asymmetrischen Kohlenstoffatoms, spielt sich der Vorgang durch die gleich schnelle gegenseitige Verwandlung der Antipoden nach der Gleichung:

$$dx_a = kx_l - kx_a$$

ab, wo x_a und x_i die Mengen der beiden Antipoden darstellen, welche im Endzustande, bei $dx_a = 0$, einander gleich werden.

Schon Lebel hat diese Umwandlung benutzt, um aus aktivem Amylalkohol durch Racemisierung und nachträgliche Spaltung die optische Antipode zu gewinnen, und dazu bietet der betreffende Vorgang ein ziemlich allgemeines Hilfsmittel.

Die Mandelsäure liefert beim Erhitzen eine inaktive, von Lewkowitsch¹⁾ gespaltene Mischung; Schulze und Borchhard²⁾ erhielten aus aktivem Leucin die inaktive spaltbare Form; Michael und Wing³⁾ die von Engel⁴⁾ gespaltene Asparaginsäure usw. Bei derartigen Verwandlungen können öfter sogenannte katalytische Wirkungen zum Ziele führen, wie diejenige von Basen bei der Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin⁵⁾, oder bei derjenigen von Weinsäure in Mesoweinsäure⁶⁾.

Aber auch spontan, bei gewöhnlicher Temperatur, findet derartige sogenannte Autoracemisation statt; obige Gleichung ließ das vermuten, da die Geschwindigkeitskonstante k im allgemeinen bei 10° Temperaturabnahme auf nur etwas weniger als die Hälfte sinkt und also die Erscheinungen bei höherer Temperatur auch bei niedriger zu erwarten sind. Erst Walden⁷⁾ beobachtete indes solches Verhalten, und zwar bei den Methyl-, Äthyl- und Isopropylestern der d-Brombernsteinsäure, sowie bei Estern der d-Brom- und Chlorpropionsäure und der d-Phenylbromessigsäure; am schnellsten verwandelte sich letztere Säure, und büßte in Benzollösung in drei Jahren ihre Drehung von 45,4° gänzlich ein. Wichtig ist, daß bei allen diesen leicht verwandelbaren Antipoden Halogen am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftet.

Durch diese Racemisation findet die Bildung von inaktiven Komplexen aus aktiven Verbindungen ohne Verlust der Asymmetrie ihre Erklärung. Tyrosin, Leucin, Glutaminsäure wurden aus Albu-

¹⁾ Berl. Ber. 15, 1505 (1882). — ²⁾ Ebend. 18, 588 (1885); Zeitschr. f. physiol. Chem. 10, 134. — ³⁾ Berl. Ber. 18, 2984 (1885). — ⁴⁾ Compt. rend. 106, 1734 (1888). — ⁵⁾ Will und Bredig, Berl. Ber. 21, 2777 (1888). — ⁶⁾ Jungfleisch, Compt. rend. 85, 805 (1877); Holleman und Boeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 66 (1898); Winther, Zeitschr. f. phys. Chem. 56, 465 und 719 (1906). — ⁷⁾ Berl. Ber. 31, 1416 (1898).

minoiden durch Erhitzen mit Baryt inaktiv erhalten; bei Anwendung von Salzsäure dagegen aktiv. Besonders diejenigen Derivate, bei denen Halogen am asymmetrischen Kohlenstoff haftet, zeigen diese Erscheinung, wie zum Beispiel Brombernsteinsäure aus l-Äpfelsäure; dabei trat diese Erscheinung so regelmäßig auf, daß auch in der vorigen Auflage die Frage berechtigt schien, ob wohl jede Gruppendifferenz am asymmetrischen Kohlenstoff für den Antipodencharakter genüge. Auch jetzt fehlen noch aktive Körper mit einem einzigen Kohlenstoffatom, so wie solche, welche das Jod am asymmetrischen Kohlenstoff gebunden haben; aber seitdem Walden¹⁾ zeigte, daß bei Vermeidung von Temperaturerhöhung auch Halogenderivate aktiv auftreten, ist wohl das Verschwinden der Aktivität bei beibehaltener Asymmetrie der Autoracemisation zuzuschreiben. Kaum zweifelhaft ist, daß es gelingen würde, Chlorbromfluormethan CHClBrF aktiv durch Alkalien aus der aktiven Chlorbromfluoressigsäure zu erhalten.

Theoretisches. Wichtig ist es, auch dies Antipodengleichgewicht vom theoretischen Standpunkte zu betrachten, da demselben wohl der einfachste Fall auf dem betreffenden Gebiete entspricht. Obige Gleichung (S. 55) stellte die Verhältnisse vom kinetischen Standpunkte dar: Zwei entgegengesetzte Reaktionen von einfachster Art, sogenannte monomolekulare, weil sie ja im Molekül an und für sich stattfindend gedacht werden können, finden mit entgegengesetzter und gleicher Geschwindigkeit ($k_1 = k_2 = k$) statt. Thermodynamisch ergibt sich dasselbe. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten, die sogenannte Gleichgewichtskonstante K , wird durch die Umwandlungsarbeit E bedingt an Hand folgender Beziehung²⁾:

$$\log K = \log \frac{k_1}{k_2} = - \frac{E}{2T}.$$

Hier ist E , der mechanischen Symmetrie der Antipoden wegen, gleich Null, also

$$K = \frac{k_1}{k_2} = 1.$$

¹⁾ Berl. Ber. 28, 1287 (1895). — ²⁾ van 't Hoff, Kongl. Svenska Akad. Handl. 1886. Siehe auch Ostwalds Klassiker; Nernst, Silliman Lecture 1907, S. 78.

Daß dies Gleichgewicht von der Temperatur unbeeinflusst bleibt, was schon aus der Gleichheit von k_1 und k_2 unabhängig von der Temperatur hervorgeht, entspricht einer zweiten Gleichung¹⁾:

$$\frac{dK}{KdT} = \frac{q}{2T^2},$$

in der q die Umwandlungswärme von der einen Antipode in die andere bedeutet, welche ebenfalls gleich Null ist, und also:

$$\frac{dK}{dT} = 0.$$

Da es sich hier um die einfachste Gleichgewichtsform handelt, dürfte auch die Beeinflussung der Geschwindigkeiten, etwa durch die Temperatur, klarer liegen als in anderen Reaktionen; Winther findet, daß die Autoracemisation der Weinsäure (bei der es sich allerdings um Bildung der Mesoweinsäure handelt) in Anwesenheit von Natron durch einen Temperaturanstieg um 18,8° auf das 5,2fache beschleunigt wird.

II. Gleichgewicht bei mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

Sind mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so bleiben die Verhältnisse den oben besprochenen insofern gleich, als auch beim Erreichen der Gleichgewichtslage die optische Aktivität verschwunden ist. Dieser Zustand wird jedoch nicht immer durch einfache hälftige Umwandlung der einen Antipode in die andere gewonnen.

Zunächst liegt bei Körpern mit symmetrischer Struktur, wie bei der Weinsäure, die Möglichkeit vor, daß Inaktivität durch Bildung des sogenannten unspaltbaren Typus, also der Mesoweinsäure, erreicht wird, und tatsächlich verwandelt sich auch erstere beim Erhitzen in letztere; die Bildung von Traubensäure erfolgt nur durch die nachträgliche Umwandlung der Mesoweinsäure.

Ist symmetrische Struktur nicht vorhanden, wie z. B. im einfachsten Falle:



¹⁾ van 't Hoff, Études de dynamique chimique.

so spielen sich beim Eintreten der Gleichgewichtslage Vorgänge ab, die sich leicht übersehen lassen, falls die möglichen Isomeren durch:

1. $A + B$, 2. $-(A + B)$, 3. $A - B$, 4. $-(A - B)$

bezeichnet werden. Dem Endzustande entspricht eine inaktive Mischung der beiden Komplexe 1,2 und 3,4. Im festen Zustande ist bei gegebener Temperatur nur einer von diesen beiden Komplexen stabil, etwa 1,2; eine Umwandlungstemperatur kann aber das stabile Gebiet für 1,2 von demjenigen für 3,4 trennen. In flüssigem bzw. dampfförmigem oder gelöstem Zustande sind im allgemeinen beide Paare vertreten und ansteigende Temperatur verschiebt die Mengenverhältnisse kontinuierlich zugunsten desjenigen Paares, das aus dem anderen unter Wärmeabsorption entsteht; man hat hier also einen besonderen Fall von sogenannter Tautomerie.

Zwei Möglichkeiten sind jetzt vorhanden:

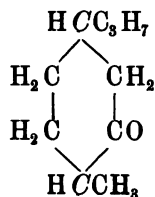
a) Die Form 1. verwandelt sich in die isomere 2 unter Abnahme und Verschwinden der optischen Drehung.

b) Die Form 1. verwandelt sich in das Isomerenpaar 3,4, ebenfalls inaktiv, unter vorhergehender Bildung von 3 oder 4, wobei also die Drehung nicht direkt dem Nullwert zustrebt, sondern sogar anfangs steigen oder ihr Zeichen umkehren kann. Gerade die Umwandlung der einen Isomere in die nicht antipodische andere, welche der zweiten Möglichkeit entspricht, bietet Interesse und sei durch die einfachsten Beispiele belegt; sie wird als partielle Racemisierung bezeichnet.

Umwandlung von Arabon- in Ribonsäure¹⁾:

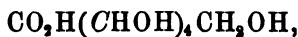


von Links- in Rechtsmenthol²⁾:

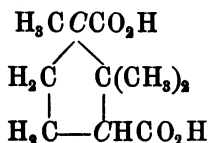


¹⁾ Fischer, Berl. Ber. 24, 4216 (1891). — ²⁾ Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 322 (1889).

von Glukon-, Galakton- und Gulonsäure in bzw. Mannon-, Gulon- und Idonsäure ¹⁾):



von Rechts- in Linkskampfersäure:



Merkwürdig ist, daß in derartigen Fällen die Drehung häufig fast genau den entgegengesetzten Wert erreicht, wie Beckmann zuerst beim Menthol beobachtete, als wäre die optische Antipode entstanden ²⁾. In anderer Hinsicht fehlt jedoch der Antipodencharakter und es handelt sich anscheinend um eine eigentümliche Beziehung zwischen den Drehwerten, auf die später zurückzukommen ist.

III. Bildung von optischen Antipoden.

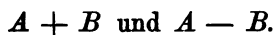
Nachdem die Gleichgewichtslagen erörtert sind, ist noch einiges über den Vorgang beim Erreichen derselben anzuführen; wiederum seien die einfachen Verhältnisse bei einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zunächst verfolgt.

Bei Einführung der einfachen Asymmetrie lagen die Verhältnisse von Anfang an klar. Wird in eine Verbindung $\text{CR}_1\text{R}_2(\text{R}_3)_2$ durch Einführung von R_4 an Stelle der einen Gruppe R_3 Asymmetrie eingeführt, so wird wegen der vollständig identischen Lage im Molekül sowohl die eine wie die andere Gruppe R_3 ersetzt werden und zwar mit gleicher Geschwindigkeit; es resultiert also, wie bekannt, der inaktive Antipodenkomplex.

Wird mehrfache Asymmetrie eingeführt, so ist zu unterscheiden: Es kann schon Asymmetrie vorliegen und z. B. einem schon vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatom ein zweites hinzugefügt bzw. der Asymmetriegrad um eins erhöht werden; andererseits aber können gleichzeitig im symmetrischen Körper zwei asymmetrische Kohlenstoffatome entstehen.

¹⁾ Fischer, Berl. Ber. 23, 800 (1890); 24, 2622 (1891). — ²⁾ Mauthner fand neulich ähnliches beim Dibromcholesterin.

Erster Fall. Führt man in einen schon asymmetrischen Körper, und zwar in eine der beiden Antipoden ($+A$) ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom ein, so entstehen im allgemeinen die beiden Isomeren:



Jetzt wird also in einem asymmetrischen Körper:



eine der Gruppen R_5 durch eine andere R_6 ersetzt; zwei Reaktionen können wiederum stattfinden, je nachdem es der einen oder der anderen Gruppe R_5 gilt, aber, indem diese im schon asymmetrischen Ausgangsmaterial nicht identisch (symmetrisch) gelagert sind, finden beide Reaktionen mit ungleicher Geschwindigkeit statt, d. h. $A + B$ und $A - B$ bilden sich im allgemeinen in ungleicher Menge und eins von beiden kann unter Umständen derart vorherrschen, daß praktisch ein einziger Vorgang unter Bildung von etwa $A + B$ sich abspielt. Diese Erscheinung bildet die Grundlage der sogenannten asymmetrischen Synthese (S. 41).

Die Untersuchungen von Montgolfier¹⁾ und Haller²⁾ liefern zu allem diesem passende Belege. Bei Umwandlung in Borneol $C_9H_{16}CHOH$ gibt der rechtsaktive Kampfer $C_9H_{16}CO$ zwei Isomere, das rechte, stabile, natürliche Borneol und eine linke, weniger stabile Modifikation (die beim Erhitzen sich in die erstere verwandelt); durch einfache Kristallisation lassen sie sich voneinander trennen, denn der Antipodencharakter geht diesen Isomeren ab; Oxydation führt beide in den ursprünglichen Rechtskampfer über. Beim Links- oder Matrikariakampfer ist das Bild vollständig entsprechend, nur mit Umkehrung sämtlicher Drehwerte.

Zweiter Fall. Tritt ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom in einen inaktiven Antipodenkomplex ein, so geschieht das eben beschriebene sowohl mit der einen Antipode ($+A$) als der anderen ($-A$) und zwar, den symmetrischen Verhältnissen ent-

¹⁾ Thèses sur les isomères et les dérivés du camphre et du borneol. —

²⁾ Compt. rend. 105, 227 (1887); 109, 187 (1889); 110, 149 (1890); 112, 143 (1891).

sprechend, in gleichem Maße. Das Resultat ist also eine inaktive Mischung von zwei leicht isolierbaren Antipodenpaaren:

1. $+A + B$ und $-A - B$,
2. $+A - B$ und $-A + B$.

Aus Gründen, welche man dem ersten Fall entnehmen kann, können die Mengenverhältnisse von 1 und 2 variieren bis auf scheinbares Verschwinden des einen Paares.

Ein erstes Beispiel dieser Art verfolgten Wallach und Conrad¹⁾ am Dipenten (dl-Limonen) $C_{10}H_{16}$; bei Einführung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms in dasselbe durch Verwandlung in ein Nitrosylchlorid ($C_{10}H_{16}NOCl$) entstand letzteres in zwei leicht isolierbaren inaktiven Isomeren (α und β , die dem obigen 1 und 2 entsprechen). Daß hier tatsächlich zwei Antipodenkomplexe (Racemate) vorlagen, wurde durch Identifizierung mit dem durch Mischung von Links- und Rechtslimonen α -Nitrosylchlorid (bzw. die β -Verbindungen) erhaltenen Körper bewiesen.

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. 252, 144 (1889).

Siebentes Kapitel.

Mehrfache Kohlenstoffbindung.

I. Darlegung der Grundidee.

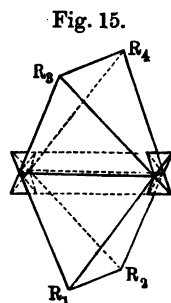
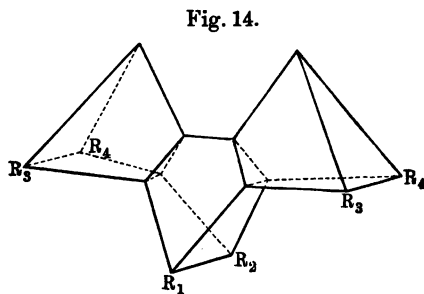
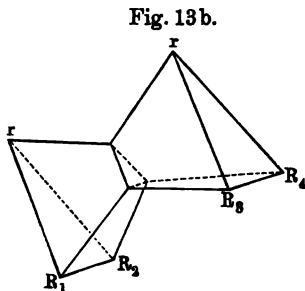
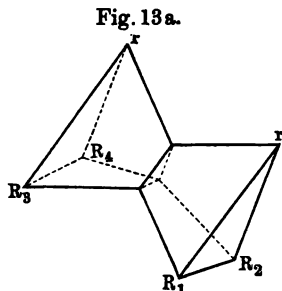
Relative Stellung der an doppelt gebundenem Kohlenstoff haftenden Gruppen; Aufhebung der freien Drehung. Der Grundgedanke, daß die an Kohlenstoff gebundenen Gruppen die Ecken eines Tetraeders einnehmen, verlangt in seiner Anwendung auf den doppelt gebundenen Kohlenstoff eine klare Vorstellung über die Natur dieser Bindung. Wir gehen deshalb von der Annahme aus, daß die relative Stellung der beiden verbundenen Tetraeder derjenigen entspricht, die wir im Falle einer einfachen Bindung vorausgesetzt haben; jetzt spielen jedoch zwei Ecken des Tetraeders die Rolle, die früher einer einzigen vorbehalten war. Mit Rücksicht auf die heutzutage von jedermann angenommene Gleichheit der Kohlenstoffaffinitäten muß ferner jede der beiden Tetraederecken in dem Verbindungsakte eine vollständig identische Rolle spielen. Um nun die Gruppierung herzustellen, welche dieser Anschauungsweise entspricht, ist diejenige relative Stellung der Tetraeder zu suchen, die in der Mitte liegt zwischen den beiden Fällen von einfacher Bindung, bei denen das eine, bzw. das andere Eckenpaar in Bindung tritt.

Betrachten wir dazu eine Verbindung $CR_1R_2rCR_3R_4r$ und stellen wir sie auf die beiden verschiedenen Weisen dar, je nachdem wir an die in beiden Fällen in gleicher Stellung bleibende Gruppe CR_1R_2 die beiden anderen Gruppen r und CR_3R_4 einmal entsprechend der Fig. 13 a, das andere Mal entsprechend Fig. 13 b anlagern.

Gehen wir jetzt zur nicht gesättigten Verbindung

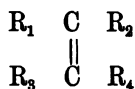


über, so handelt es sich darum, die beiden Gruppen r zu entfernen und CR_3R_4 eine Mittelstellung zwischen denjenigen in Fig. 13 zu geben. Die Verhältnisse werden deutlich, falls beide, a und b , in einer einzigen Figur (Fig. 14) vereinigt werden. Jene gesuchte Mittelstellung ist dann die in Fig. 15 dargestellte; die



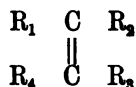
Gruppen R_3 und R_4 liegen jetzt mit R_1 und R_2 in einer Ebene und die beiden Stellungen in Fig. 14 sind symmetrisch zu dieser Ebene.

Graphische Darstellung. Die erhaltene Gruppierung kann in ungemein einfacher Weise dargestellt werden, falls man sich der folgenden Bezeichnung bedient:



Vorhersehung von Isomeriefällen. Neben der eben beschriebenen relativen Stellung der vier Gruppen $R_1R_2R_3R_4$ gibt

es eine zweite, die ebenfalls den gegebenen Bedingungen genügt und die dennoch nicht mit der ersteren identisch ist. Die Gruppen R_1 und R_2 können in einer Ebene mit R_3 und R_4 liegen, jede an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden wie im ersten Falle, aber mit dem Unterschiede, daß R_1 sich gegenüber R_4 und R_2 sich gegenüber R_3 befindet:



Folglich muß hier eine Isomerie vorliegen, die die alten Formeln nicht vermuten ließen, und es ist klar, daß diese Isomerie in allen Fällen zu erwarten ist, in denen die an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen R_1R_2 und R_3R_4 verschieden sind, einerlei, ob zwischen den an verschiedene Atome gebundenen Gruppen Gleichheit herrscht oder nicht. Danach wäre diese Art von Isomerie z. B. auch bei einem Stoff $CR_1R_2CR_3R_4$ zu erwarten.

Dabei muß noch bemerkt werden, daß die sogenannte freie Drehung, welche nach S. 15 bei der einfachen Bindung vorlag, jetzt, bei Doppelbindung, aufgehoben ist. Höchstens wäre noch eine Bewegung um die Achse, welche beide Paare der zur Doppelbindung benutzten Tetraedergipfel verbindet, denkbar. Die vier Gruppen $R_1 \dots R_4$ bleiben dabei in einer Ebene, nur wären verschiedene Gleichgewichtslagen und damit eine erhöhte Isomeriezahl nicht ausgeschlossen. Die Erfahrung muß über diesen Punkt entscheiden; bei einfacher Bindung spricht sie entschieden dagegen und auch hier ist ein sicher verwirklichter Fall nicht beobachtet.

II. Bestätigung der Grundidee.

Allgemeiner Charakter der bei doppelter Kohlenstoffbindung vorherzusehenden Isomerie.

Es gilt zunächst, die Natur dieser Isomerie hervorzuheben, weil man von diesem Gesichtspunkte aus einen markanten Unterschied zwischen der neuen Isomerie und derjenigen zu erwarten hat, die von der Anwesenheit des asymmetrischen Kohlenstoffatoms herrührt.

Nach der angedeuteten Auffassung gibt es nämlich hier in der Atomstruktur weder Dissymmetrie noch Enantiomorphie, so daß man also weder das Rotationsvermögen mit in beiden Fällen entgegengesetztem Zeichen erwarten darf, noch auch die eigentümliche hemiedrische Kristallform, die dieses optische Verhalten begleitet; wie wir auch sehen werden, fehlen diese beiden Eigenschaften gänzlich. Wenn wir also einem solchen Unterschied zwischen der Isomerie bei einem asymmetrischen Kohlenstoff und derjenigen bei doppelter Bindung begegnen, so läßt sich erwarten, daß auch in bezug auf andere Eigenschaften eine tiefgehende Verschiedenheit zwischen den beiden Isomeriearten bestehen wird. Während bei den beiden im entgegengesetzten Sinne aktiven Isomeren eine vollständige Identität vorlag, in vollster Übereinstimmung mit der in ihren Molekülen vermuteten Gleichheit der Dimensionen, so muß hier aus eben demselben Grunde jede Identität fehlen, weil man einerseits eine Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften im allgemeinen (Differenz in der Größe b der van der Waalsschen Theorie), im spezifischen Gewicht, im Schmelz- und Siedepunkte, in der Löslichkeit usw. anzunehmen hat, während andererseits auch auf einen Unterschied in chemischer Hinsicht, d. h. in der Stabilität, in der Bildungswärme usw. gerechnet werden muß.

Daß eine entsprechende Isomerieart sich im gegebenen Falle zeigt, steht jetzt wohl außer Zweifel; anstatt, wie in der vorigen Auflage, die zahllosen Beispiele aufzuführen, genügt es wohl, die einfachsten Fälle zu erwähnen:

1. Die beiden Dimethyläthylene ¹⁾, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$;
2. die beiden Bromakrylsäuren ²⁾, $\text{CO}_2\text{HCH}=\text{CHBr}$;
3. Fumar- und Maleinsäure, $\text{CO}_2\text{HCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$;
4. Zimt- und Isozimtsäure ³⁾, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$.

Dennoch darf nicht verschwiegen werden, daß sich wiederholt Stimmen erhoben haben, die auf dem Gebiete der Äthylenverbindungen für mehr verwickelte Verhältnisse eintreten; dieser

¹⁾ Wislicenus, Ann. Chem. und Pharm. 313, 207 (1900). — ²⁾ Michael, Berl. Ber. 19, 1385 (1886). — ³⁾ Liebermann, Ebenda 23, 147 (1890).

Standpunkt wird gerade jetzt von Erlenmeyer jun. warm vertreten. Wir wollen diese ganze Frage historisch verfolgen.

Nachdem im früheren die Derivate des Methans, CH_4 , betrachtet wurden, kommt es jetzt auf diejenigen des Äthylens, C_2H_4 , an. Das Problem ist hier verwickelter, da es sich um die relative Lage von sechs Atomen handelt, während früher nur fünf zu berücksichtigen waren; dementsprechend ist hier die Sachlage auch weniger befriedigend.

In bezug auf Methanderivate führten die Auffassungen von Le Bel und von mir zu demselben Resultate; beim Äthylen lag wenigstens die Möglichkeit einer Verschiedenheit vor. Mein Grundgedanke war die tetraedrische Gruppierung, d. h. irgend eine aus bis dahin unbekannten Ursachen treibende Kraft, die dahin strebt, die mit Kohlenstoff verbundenen Gruppen in voneinander möglichst entfernte, also tetraedrische Lage zu bringen. Wäre dabei auch das reguläre Tetraeder nicht immer notwendig, weil die gegenseitige Wirkung verschiedener Gruppen in seiner Form etwas ändern kann, so bliebe doch das Streben zum regulären Tetraeder bestehen, und bei Gleichheit der Gruppen, wie in CH_4 , würde es Tatsache sein.

Für Le Bel steht nur die Dissymmetrie bei verschiedenen und die Symmetrie bei gleichen Gruppen fest; CH_4 könnte z. B. etwa eine regelmäßige vierseitige Pyramide sein mit Kohlenstoff im Gipfel und den Wasserstoffatomen an den Ecken der quadratischen Grundfläche¹⁾.

Zu entscheiden ist dies vorläufig nicht. Bei Methanderivaten befinden wir uns also praktisch in Übereinstimmung.

Anders ist die Sache bei den Äthylensubstituten. Ich hatte sofort, wie oben entwickelt wurde, geschlossen, daß die vier gebundenen Gruppen sich in einer Ebene befinden, in der auch die Kohlenstoffatome liegen; hier ist also niemals Dissymmetrie möglich, und nur Isomerie anderer Art, wie bei Fumar- und Maleinsäure. Für Le Bel stand diese Frage offen; der Versuch mußte entscheiden.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. (3) 3, 788 (1890).

Derselbe hat bis jetzt kein einwandfreies Beispiel von Aktivität gebracht, die von Gruppierung an das doppelt gebundene Kohlenstoffpaar herrührt.

Le Bel¹⁾ versuchte vergeblich, Allylalkohol, $H_2C=CHCH_2OH$, und α -Krotonsäure, $H_3CCH=CHCO_2H$, zu spalten; ebensowenig gelang ihm dies bei Malein-²⁾ und Fumarsäure³⁾, $CO_2HCH=CHCO_2H$, Mesakon- und Citrakonsäure, $H_3CC(CO_2H)=CHCO_2H$. Bekanntlich sind die Angaben über aktives Styrol, $C_6H_5CH=CH_2$, sowie über aktive Chlorfumar- und -maleinsäure, $CO_2HCCl=CHCO_2H$, widerlegt⁴⁾.

Besonders überzeugend sind dann die in der Natur vorkommenden Äthylenderivate, da Naturprodukte, wenn es die Konstitution der Verbindung zuläßt, meistens aktiv auftreten. Aber sowohl Tiglinsäure, $CH_3CH=C(CH_3)CO_2H$, wie zahlreiche Glieder der Ölsäurereihe, Fumarsäure, Zimtsäure, Anethol, Asaron, Piperin usw. sind inaktiv. Schließlich können noch diejenigen Äthylenderivate ins Feld geführt werden, die aus aktiven Verbindungen dargestellt werden; dieselben sind wiederum ohne Ausnahme inaktiv:

Fumarsäure aus aktiver Äpfel- und Brombernsteinsäure;
Chlorfumar- und -maleinsäure aus aktiver Weinsäure⁵⁾;
Krotonsäure aus aktiver β -Oxybuttersäure⁶⁾;
Furfurol aus aktiver Arabinose und Xylose⁷⁾;
Koniferylalkohol aus aktivem Koniferin;
Bromzimtsäure aus aktivem Zimtsäuredibromid⁸⁾.

Wenn man sich dies Verhalten, besonders aber die Tatsache überlegt, daß auch bei vier unter sich verschiedenen Gruppen im Äthylen, wie bei Bromzimtsäure und Tiglinsäure keine Aktivität auftritt, und wenn man bedenkt, wie sicher Aktivität zu erwarten wäre, falls bei solcher Verschiedenheit die vier Gruppen nicht in einer Ebene liegen, in der oder zu der symmetrisch sich auch die beiden

¹⁾ Berl. Ber. 27, 469 (1894). — ²⁾ Siehe auch Anschütz und Hintze, Ann. Chem. und Pharm. 239, 164 (1887). — ³⁾ Negativer Erfolg auch nach brieflicher Mitteilung von Walden. — ⁴⁾ Walden, Berl. Ber. 26, 508 (1893). — ⁵⁾ van 't Hoff, Ebenda 10, 1620 (1877). Walden, loc. cit. — ⁶⁾ Deichmüller, Szymansky, Tollens, Ann. Chem. und Pharm. 228, 95 (1885). — ⁷⁾ van 't Hoff, loc. cit. — ⁸⁾ Liebermann, Zweite Auflage dieses Buches, S. 70.

Kohlenstoffatome befinden, so wird man zu letztgenannter Anordnung in der Ebene fast mit absoluter Notwendigkeit gezwungen. Das beschränkste Auftreten von Aktivität wäre noch zu erwarten, falls in



die durch $XYC=C$ gehende Ebene senkrecht steht zu derjenigen, welche durch $C=CZV$ geht. Dann würde jedoch schon im Typus



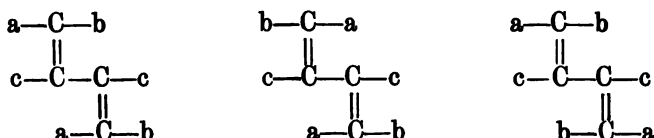
z. B. bei Chlormaleinsäure



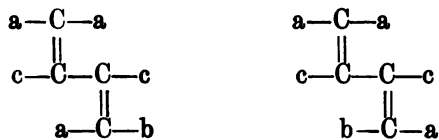
Aktivität zu erwarten sein.

Falls also Erlenmeyers Versuche dartun würden¹⁾, daß wirklich neben der Zimt- und Allozimtsäure noch andere Isomere, von denen er jetzt neben der Isozimtsäure noch mehrere annimmt, vorkommen, so ist eine solche Isomerieerscheinung wohl auf andere Weise zu erklären, als durch die Annahme, daß die vier an Kohlenstoff gebundenen Gruppen in den Äthylenderivaten nicht in einer Ebene liegen (s. S. 65).

Körper mit zwei Äthylenverbindungen von symmetrischer Konstitution: $abC:Cc.Cc:Cab$ sollten gemäß der Theorie in drei isomeren Formen bestehen:



Wird an einem der endstelligen Kohlenstoffatome $a = b$, so reduziert sich die Zahl der theoretisch denkbaren Isomeren auf zwei:



Beispiele für die bezeichneten Butadiën-Derivate sind: Dibenzalbernsteinsäure: $C_6H_5.CH:C(COOH).C(COOH):CHC_6H_5$

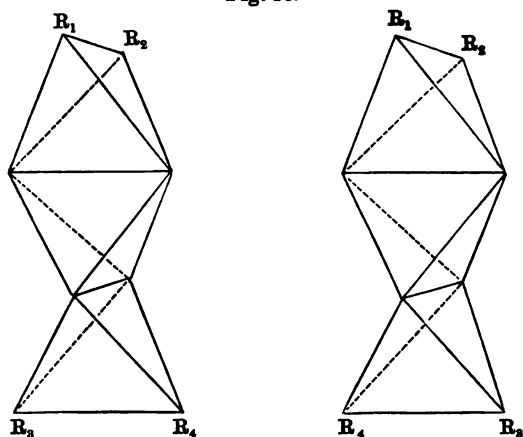
¹⁾ S. u. a. Marckwalds Bedenken, Berl. Ber. 39, 1966, 2598 (1905). Erlenmeyer, l. c. 40, 663 (1906).

und α -Benzaldiphenylitaconsäure: $(C_6H_5)_2C:C(COOH).C(COOH):CHC_6H_5$. Nach den Untersuchungen Stobbes¹⁾ existiert aber von derartigen Säuren sowie von deren Anhydriden merkwürdigerweise stets ein Isomeres mehr als der Theorie entsprechen sollte; es gibt also von ersterer Säure vier, von letzterer drei Formen. Durch ihre Eigenschaften charakterisieren sich diese „überzähligen“ Isomeren nach den Ansichten des Autors ebenfalls als Stereoisomere; allerdings sind sie durch unsere jetzigen Vorstellungen über die Konfiguration der Äthylenkörper nicht zu erklären und würden demnach eine Modifikation der Theorie nötig machen.

Allylentypus; zweiter Fall von optischer Aktivität.

Wörtlich sei hier noch folgende Prognose aus der ersten Auflage angeführt.

Fig. 16.

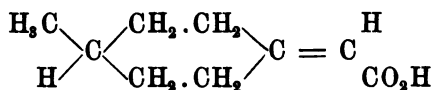


Die Kombination $(R_1R_2)C=C=C(R_3R_4)$ ist dargestellt in Fig. 16. Man wird gleichfalls zwei Isomere erhalten können, wie aus der Verschiedenheit der bei Anwendung der oben erwähnten graphischen Methode entstehenden Fig. 17 und 18 hervorgeht.

Die Bedingungen in bezug auf die Gleichheit oder Verschiedenheit der angelagerten Gruppen sind dieselben, wie in dem vorhergehenden Falle. Die Isomeren sind jedoch in diesem Falle enantiomorph.

¹⁾ Verhandlungen deutscher Naturforscher und Ärzte 1899, S. 88.

Möglicherweise liegt in der von Marckwald und Meth¹⁾ in Antipoden gespaltenen Säure:



die Verwirklichung der obigen Voraussetzung vor; nur ist eine Doppelbindung durch einen Ring ersetzt (S. 25). Über die Konstitution der Verbindung waltet jedoch noch Zweifel ob²⁾.

Dreifache Bindung. Das Bild einer dreifachen gegenseitigen Bindung zweier Kohlenstoffatome, die in den gewöhnlichen Formeln durch das Symbol



ausgedrückt ist, läßt sich unter Annahme der Gleichwertigkeit dieser Bindungen darstellen durch zwei Tetraeder, die drei gemeinschaftliche Ecken besitzen, also in einer Fläche zusammenfallen und auf diese Weise eine doppelte dreiseitige Pyramide bilden (Fig. 19). R_1 und R_2 sind die einwertigen Gruppen, durch die die beiden freigebiebenen Affinitäten des Systems gesättigt sind. In diesem Falle ist eine Verschiedenheit in der gegenseitigen Anordnung der sättigenden Gruppen nicht möglich und in Übereinstimmung mit herrschenden Ansichten ist danach das Auftreten einer Isomerie ausgeschlossen.

Benzolderivate. Gehen wir schließlich zu den Derivaten des nichthydrierten Benzols über, so fehlt bei diesen der Äthylencharakter und mit ihm auch die Bedingung für Isomerie; der Acetylencharakter ist eingetreten und mit ihm ist jeder Anlaß zu stereochemischen Betrachtungen verschwunden. Dieser Punkt ist nachdrücklich zu betonen: alles zwingt zur Annahme, daß bei diesen nichthydrierten Derivaten des Benzols auch das Drehungs-

Fig. 17.

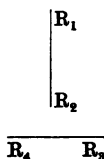


Fig. 18.

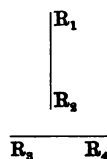
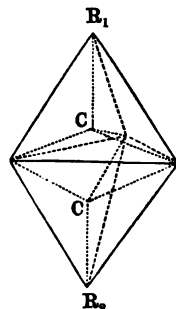


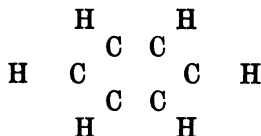
Fig. 19.



¹⁾ Berl. Ber. 39, 1171, 2404 (1906). — ²⁾ Proc. Chem. Soc. 22, 107 (1906).

vermögen fehlt, es sei denn, daß die Seitenkette ein asymmetrisches Atom enthielte. Diese Annahme gründet sich einerseits darauf, daß die zahlreichen natürlich vorkommenden Benzolderivate, wie z. B. der Salicylaldehyd, das Vanillin, das Kumarin, ohne Ausnahme inaktiv sind; andererseits sind alle Versuche einer Spaltung vergeblich geblieben. Le Bel¹⁾ hat sich in dieser Absicht mit dem Orthotoluidin, Lewkowitsch²⁾ mit der β -Metahomosalicylsäure, $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)OH$ (1, 2, 3), mit der β -Orthohomomethoxybenzoesäure, $C_6H_3(OH)(CH_3)(CO_2H)$ (1, 2, 3), und Methoxytoluylsäure, $C_6H_3(OCH_3)(CH_3)(CO_2H)$ (1, 2, 3) beschäftigt, ohne eine Spaltung zu erzielen. Nun können nur diejenigen Benzolformeln, welche die Kohlen- und Wasserstoffatome in einer Ebene enthalten, der Enantiomorphie entgehen, bei der Prismenformel würde sich eine solche z. B. schon in den Bisubstitutionsprodukten einstellen.

Bedenken. Im obigen ist die Behandlung der Ringbindung derart durchgeführt, daß, ausgehend von Methylenderivaten, allmählich bis zum Benzol fortgeschritten wurde. Dadurch wird jedoch eine Schwierigkeit verdeckt, die hier hervorzuheben ist. Die Konstruktion durch Tetraeder geht bei den Methylenderivaten recht gut, wie auch die Abbildung zeigte. Bei Konstruktion des Benzols jedoch entsteht, falls Kekulé's Lehrsatz als Grundlage gewählt wird, die bekannte Differenz zwischen 1, 2 und 1, 6, während bei Ladenburg's Prisma schon in Bisubstituten Aktivität zu erwarten wäre. Dieses Bedenken läßt sich jedoch damit beseitigen, daß in der tetraedrischen Gruppierung nur die Ursache der schließlichen Atomlagerung zu suchen ist, die dann im Benzol bei Anordnung in einer Ebene folgende wäre:



Die Tetraeder sind dann als Ursache der Gruppierung nicht als etwas wirklich Vorhandenes zu betrachten.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 38, 98 (1882). — ²⁾ Chem. Soc. Journ. 1888, 781. Siehe auch Berl. Ber. 16, 1576 (1883).

Achtes Kapitel.

Numerischer Wert des Drehvermögens.

Während im vorhergehenden nur vom Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der optischen Aktivität die Rede war, soll jetzt die Frage nach der Größe des Drehvermögens behandelt werden. Schon vor längerer Zeit wurden derartige Betrachtungen angestellt; dabei wählte man als rationellen Ausdruck des quantitativen Verhaltens die sogenannte Molekularrotation $[M]$, d. h. die pro Gewichtseinheit geltende spezifische Drehung $[\alpha]$ ¹⁾ mit dem Molekulargewicht multipliziert (und der Größe wegen durch 100 dividiert). Die wichtigsten so erhaltenen Resultate sind einerseits die von Mulder, Krecke und Thomson²⁾ aufgestellte Behauptung, daß die Molekularrotationen innerhalb bestimmter Körpergruppen in einfachen Verhältnissen zueinander stehen, andererseits die Beobachtung von Oudemans und Landolt, daß verschiedene Salze derselben aktiven Base oder Säure in verdünnter wässriger Lösung die gleiche Molekulardrehung zeigen. Derartige Betrachtungen erhielten für die Stereochemie ein neues Interesse, als Guye³⁾ und Crum Brown⁴⁾ versuchten, die Größe der Drehung auch mit der Natur der Gruppen am asymmetrischen

¹⁾ Drehung, welche durch eine Drehungsschicht von 1 dm veranlaßt wird, falls der Körper darin mit der Dichte 1 vorhanden gedacht wird. —

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 58, 1868 (1907); Zeitschr. f. pr. Chem. 5, 6 (1872); Berl. Ber. 1880 u. 1881. — ³⁾ Thèses (1891); Ann. chim. phys. [6] 25, 145 (1892).

— ⁴⁾ Proc. Roy. Soc. Edinburgh 17, 181 (1891).

Kohlenstoff zu verknüpfen. Die diesbezüglichen nachstehenden Ausführungen beziehen sich auf den gelösten bzw. flüssigen Zustand.

I. Vergleichbarkeit der Zahlenergebnisse.

Eine Beziehung zwischen den am asymmetrischen Kohlenstoff haftenden Gruppen und der Rotation muß natürlich derart sein, daß letztere bei Gleichheit zweier dieser Gruppen Null wird; aber weiter stößt man sofort auf die Tatsache, daß die Größe der Drehung einer der empfindlichsten Zahlenwerte ist, z. B. von der Wellenlänge des Lichtes, vom Lösungsmittel, von der Temperatur usw. abhängt. Es kommt also zunächst darauf an, die Umstände zu ermitteln, unter denen vergleichbare Zahlen in Aussicht stehen. Sehr wesentlich scheint mir in dieser Beziehung der Anhalt, den die heutige Auffassung über die Natur der Lösungen gibt.

Es steht fest, daß eine direkte Benutzung der Zahlen, wie sie bei der Untersuchung der reinen Substanz erhalten werden, schon allein darum unzulässig ist, weil die Molekulargröße dabei öfters nicht der einfachen Formel entspricht¹⁾. Dann aber liegt noch ein weiteres Bedenken darin, daß die Drehung im allgemeinen durch das Lösungsmittel und zwar durch jedes in anderer Weise beeinflußt wird; es ist dies vielleicht eine Folge verschiedener Anziehung auf die vier am asymmetrischen Kohlenstoff haftenden Gruppen. Wenn die Substanz als solche, d. h. ohne Lösungsmittel, benutzt wird, üben vermutlich ihre eigenen Moleküle einen entsprechenden Einfluß aus, der bei der Kristallbildung am schärfsten zum Ausdruck kommt und beim Strychninsulfat z. B. zur fast vollständigen Aufhebung der Rotation führt.

Die erwähnten Bedenken schwinden erst völlig bei Untersuchung im verdünnten Gaszustande; der praktischen Unausführbarkeit wegen ist man jedoch auf andere Mittel angewiesen und gelangt so von selbst zur verdünnten Lösung. Die gleichzeitige

¹⁾ Ramsay, Journ. Chem. Soc. Trans. 1893, S. 1098.

Berücksichtigung des dann leicht zu bestimmenden Molekulargewichtes ist dabei natürlich Hauptbedingung, während durch Wahl desselben Lösungsmittels in verschiedenen Fällen die Vergleichbarkeit offenbar die bei weitem größte ist.

Der Einfluß der Wellenlänge und der Temperatur scheint bei geeigneter Berücksichtigung der vorliegenden Verhältnisse nicht bedenklich zu sein. Die anomale Rotationsdispersion z. B. bei Weinsäure in wässriger Lösung, die darin besteht, daß die Drehung mit der Farbe ihre Richtung wechselt, hängt offenbar mit dem Auftreten von Gleichgewichtserscheinungen zusammen, die sich bei der Weinsäure in der Lösung abspielen; sie wurde auch von Biot bei einer Mischung von rechts- und linksdrehendem Material beobachtet. Gleiches gilt von der starken Änderung der Drehung von Weinsäurelösung bei Temperaturwechsel, bei Änderung der Konzentration und bei Änderung des Lösungsmittels. Sämtliche Erscheinungen gehören zusammen; die hier erhaltenen numerischen Werte sind nur mit Vorsicht zu benutzen und bei dem Nachweis der Existenz von Beziehungen zwischen Drehung und Konstitution überhaupt nicht in Betracht zu ziehen. Die Andeutung von Temperatur t und Wellenlänge geschieht durch den Ausdruck $[\alpha]_D^t$, in dem D anweist, daß es sich um die D -Linie des Natriums handelt.

II. Drehvermögen der Elektrolyte. Gesetz von Oudemans-Landolt.

Aktive Basen. Vollkommen entsprechend den Anschauungen über die Natur wässriger Lösungen, nach denen die Elektrolyte eine Spaltung in Ionen erfahren, und zwar nach Arrhenius bei genügender Verdünnung bis zur Erreichung des Grenzzustandes, ist Oudemans Beobachtung in bezug auf Salze von aktiven Basen und Säuren. Bei genügender Verdünnung ($1/1000$ Molekül auf 20 ccm) ist die Molekulardrehung z. B. von Chinin unabhängig vom betreffenden Salz.

Folgende Tabelle I enthält die Ergebnisse, wie sie von Oudemans¹⁾ und dann von Tykociner²⁾ erhalten wurden; sie gibt die bei 16° beobachtete spezifische Drehung $[\alpha]_D^{16}$ auf die Base berechnet an:

Tabelle I.

	ClH	NO ₂ H	ClO ₂ H	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ O ₂	SO ₂ H ₂	C ₂ H ₄ O ₂	PO ₂ H ₂	BrH	ClO ₂ H	C ₂ H ₄ O ₂
Chinamin	+ 110	118	117	118	118	117	118	117	—	—	—
Konchinamin	+ 228	—	—	229	228	229	228	229	229	—	—
Chinin	— 279	284	286	279	281	279	272	280	—	288	—
Chinidin	+ 326	329	329	318	326	322	316	325	—	384	—
Cinchonin	— 259	258	263	251	259	259	254	259	256	263	—
Cinchonidin	— 176	178	183	174	178	180	178	180	—	183	—
Apocinchonin	+ 212	213	216	206	216	213	208	214	213	218	206
Hydrochlorapocinchonin	+ 227	226	231	227	229	227	225	235	225	229	223
Brucein	— 35,9	—	—	35,8	36,5	34	34,1	35,5	35,5	AsO ₂ H ₂	35,9
Strychnin	— 34,7	34,4	—	34	34	35	34,4	34,4	—	34	34,4
Morphin	— 128	128	—	129	129	128	128	128	—	128	128
Codein	— 134	134	—	135	135	134	134	C ₂ H ₄ O ₂	—	134	134
Nikotin	+ 14,4	12,6	—	13,8	—	14,5	—	12,2	12,2	—	—

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 1, 18 u. 184 (1882). — ²⁾ Ebenda 1, 144 (1882). Für Nikotin s. Schwebel, Berl. Ber. 15 2850 (1876); Carrara, Gazz. chim. 23 (2), 593 (1893); 24 (2), 94 (1894).

Die neuere Literatur bietet mehrere entsprechende Beispiele, welche jedoch bei der allgemeinen Anerkennung des betreffenden Satzes unerwähnt bleiben können.

Aktive Säuren. Gleiches gilt für die Salze der aktiven Säuren, wie dies Landolt z. B. für die Weinsäure nachwies und wie aus Tabelle II ersichtlich ist, in der die spezifische Drehung, auf die betreffende Säure berechnet, angegeben ist (s. Tabelle II a. f. S.)

Auch die Salze der Shikimisäure mit Alkalien und Erdalkalien zeigen nach Eykman¹⁾ gleiche Drehung und dasselbe gilt nach Colson²⁾ für die der Acetyläpfelsäure; auch hier bietet die neuere Literatur eine Reihe von weiteren Beispielen, die ebenfalls nicht angeführt zu werden brauchen.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß bei der auffallend niedrigen Zahl für das Baryum- und Calciumsalz der Methoxy- und Äthoxybernsteinsäure der sehr große Einfluß der Konzentration in diesen Fällen zu berücksichtigen ist. Die spezifische Drehung des Methoxybaryumsalzes beträgt z. B. bei nebenstehenden Prozentgehalten:

26,1 Proz.,	12,4 Proz.,	5,7 Proz.,	1,15 Proz.,
— 14,3°	— 7,4°	— 2,2°	+ 3,2°

Offenbar ist der Grenzzustand noch nicht erreicht; dasselbe gilt wohl auch für die Glycerinsäuresalze der mehrwertigen Metalle. Bei den einwertigen scheint eben im allgemeinen schon früher das Maximum erreicht zu werden. Die Glycerate wurden in 10proz. Lösung gemessen.

Bei diesen Untersuchungen ist die Theorie der elektrolytischen Dissoziation ein wichtiger Führer; dieselbe erlaubt das Oudemans-Landoltsche Gesetz vorauszusagen und sieht in den gleichen Drehungen der verschiedenen Salze die Folge der Existenz derselben Ionen. Tabelle II wäre also zusammenzufassen, wie auf S. 76 getan:

¹⁾ Berl. Ber. 26, 1281 (1887). — ²⁾ Compt. rend. 116, 818 (1893).

Tabelle II.

	Li	Na	K	NH ₄	Ca	Sr	Ba	Mg	Zn	Cd
Podocarpinsäure ¹⁾	—	+ 133	134	133	—	—	—	—	—	—
Chinasäure ¹⁾	—	— 48,9	48,8	47,9	48,7	48,7	46,6	47,8	51	—
Cholalsäure ²⁾	—	+ 28,6	31	—	—	—	—	—	—	—
Kampfersäure ³⁾	+ 19,5	20,2	19,4	19,7	19,6	—	19,9	19,8	—	—
Weinsäure ⁴⁾	+ 38,6	39,9	43	42	—	—	—	41,2	—	—
do. sauer.	+ 28,5	27,5	28,3	28,5	—	—	—	—	—	—
Äpfelsäure ⁵⁾	— 13,9	13,1	11,5	11,2	—	—	> 5	—	—	—
do. sauer.	— 8,8	8,2	8	7,7	—	—	—	—	—	—
Glycerinsäure ⁶⁾	— 22	19	22	21	16	17	16	22	31	23
Methoxybernsteinsäure ⁷⁾	—	—	+ 14	15	> 6	—	> 6	—	—	—
do. sauer	—	—	+ 29	29	—	—	—	—	—	—
Äthoxybernsteinsäure ⁷⁾	—	—	—	+ 23	> 14	—	> 12	—	—	—
do. sauer.	—	—	+ 36	+ 37	—	—	—	—	—	—
Acetyläpfelsäure ⁸⁾	—	—	— 2	—	—	—	— 2	—	—	Ag
β-Oxybuttersäure ⁹⁾	—	— 18	—	—	—	—	—	—	—	— 20

¹⁾ Oudemans, Rec. trav. chim. Pays-Bas 4, 166 (1885). — ²⁾ Hoppe-Seyler, Journ. f. pr. Chem. 89, 264, 272 (1863).
— ³⁾ Hartmann, Berl. Ber. 21, 221 (1888). — ⁴⁾ Landoit, Ebenda 6, 1073 (1879). — ⁵⁾ Schneider, Ann. Chem. und Pharm. 207, 284 (1881). — ⁶⁾ Frankland und Appleyard, Chem. Soc. J. Trans. 1893, 311. — ⁷⁾ Purdie und Walker, Ebenda 1893, 243. — ⁸⁾ Colson, Compt. rend. 116, 816 (1893). — ⁹⁾ Minkowsky, Berl. Ber. 17, Ref. 535 (1884).

$[\alpha]_D$	für das Ion	$\text{COO}^-(\text{CHOH})_2\text{COO}^-$	43°	} Diff. 14
"	"	$\text{COO}^-(\text{CHOH})_2\text{CO}_2\text{H}$	29°	
"	"	$\text{COO}^-\text{CHOHCH}_2\text{COO}^-$	-14°	
"	"	$\text{COO}^-\text{CHOHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	-9°	
"	"	$\text{CH}_2\text{OHCHOHCOO}^-$	-22°	} Diff. — 14
"	"	$\text{COO}^-\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	15°	
"	"	$\text{COO}^-\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	29°	
"	"	$\text{COO}^-\text{CHOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-$	23°	
"	"	$\text{COO}^-\text{CHOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	37°	} Diff. — 14

Hieraus ist aber sofort zu schließen, daß bei Änderung der Drehung durch Verdünnen nur die Grenzwerte zu wählen sind und eine die Polarisationsbeobachtung begleitende Leitfähigkeits-, also Molekulargewichtsbestimmung entscheiden kann, ob diese Grenzwerte erreicht sind.

Nichtwässerige Lösungen von Elektrolyten. In nichtwässrigen Lösungen tritt im allgemeinen Ionenspaltung nicht so häufig auf und dementsprechend liegen hier durchwegs die Endwerte der Drehung weiter auseinander. In alkoholischer Lösung liegen sie für die Chinate¹⁾ zwischen -9° und -40° , während in Wasser die Extreme bei -43° und -49° zu finden sind; dennoch sind z. B. Jodhydrat, Perchlorat und Nitrat von Chinamin untereinander gleich. Mehr ist daraus indes nicht zu schließen, als daß, wie auch in anderen Fällen, die der Ionenspaltung fähigen Körper oft schon, ohne wirklich gespalten zu sein, in ihren physikalischen Eigenschaften den Spaltungsprodukten nahe stehen.

Der eventuelle Einfluß der elektrolytischen Dissoziation ergibt sich aus folgendem Überblick der Resultate in Alkohol und Wasser; es sind hier die für die verschiedenen Salze erhaltenen Grenzwerte gegeben:

(S. Tabelle a. f. S.)

Besonders interessant ist der Zeichenwechsel bei Nikotinsalzen (auch beim Sulfat²⁾).

¹⁾ Cerkez, Compt. rend. 117, 173 (1893). — ²⁾ Nasini, Gazz. chim. 1893, S. 43.

	Alkohol	Diff.	Wasser	Diff.
Chinaminsalze	130 bis 135	5	117 bis 118	1
Conchinamin	200 „ 234	34	228 „ 229	1
Chinidin	233 „ 255	22	322 „ 329	7
Cinchonin	206 „ 240	34	258 „ 289	1
Cinchonidin	— 114 „ — 161	47	176 „ 180	4
Chinasaure Salze	— 9 „ — 40	31	— 43 „ — 49	6
Chininsulfat	— 212	—	— 279	—
Nikotinacetat	— 65	—	+ 13,8	—

III. Drehung von Halbelektrolyten. Organische Säuren.

Diese Körper beanspruchen eine gesonderte Behandlung, da sie, den Übergang zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten bildend, in wässriger Lösung wenigstens, ein verwickeltes Verhalten zeigen; teilweise ist dasselbe indes bereits aufgeklärt. Bei der bekannten Änderung der molekularen Leitfähigkeit und der Gefrierpunktserniedrigung mit der Konzentration findet hier offenbar eine durch das Wasser bewirkte tiefgreifende Änderung der Molekularstruktur, Dissoziation, statt. Bei den Salzen, speziell denen der starken Säuren und Basen, kommt diese noch innerhalb von Verdünnungen zum Abschluß, die eine optische Untersuchung zulassen, und hier gilt dann das Oudemans-Landolt'sche Gesetz. Bei den Säuren ist dies nicht der Fall.

Während z. B. der nichtelektrolytische Zucker¹⁾ bei einer Konzentrationsänderung von 70 Proz. auf 0,2 Proz. eine kaum merkliche Änderung des Drehungsvermögens von $[\alpha]_D = 64,5$ auf 65,2 erfährt und für Dinatriumtartrat²⁾ die Drehung bei Konzentrationen (c) zwischen 5 und 15 Proz. durch

$$[\alpha]_D^0 = 27,85 - 0,17c \text{ (25,3 auf 27)}$$

ausgedrückt wird, gilt für Weinsäure³⁾

$$[\alpha]_D^0 = 14,98 - 0,1303c \text{ (8,5 auf 14,3)}$$

¹⁾ Schmitz, Tollens, Berl. Ber. 10, 1403 und 1414 (1871). Přibram, Sitz.-Ber. preuß. Akad. 1887, S. 505. — ²⁾ Hesse, Liebigs Ann. 176, 122 (1875). — ³⁾ Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, 403 (1858). Přibram, l. c.

zwischen $c = 50$ und $c = 5$; dabei steigt die Drehung noch (bei 20°) zwischen 4,7 und 0,35 Proz. von $14,2^\circ$ auf $16,3^\circ$. Bei Äpfelsäure wechselt die Drehung sogar von links nach rechts, je nachdem verdünnte oder konzentrierte Lösung vorliegt¹⁾.

Die Beziehungen, die für dieses verwickelte Verhalten gelten, sind folgende:

1. Die Änderung der Rotation mit der Konzentration geht Hand in Hand mit der durch die Temperatur hervorgerufenen, und zwar wirken Verdünnung und Erwärmung im gleichen Sinne, wie im allgemeinen beide auf die Dissoziation ähnlichen Einfluß ausüben. Beim Zucker²⁾ und bei den weinsäuren Salzen³⁾ ist eine Änderung mit der Temperatur kaum wahrnehmbar.

Bei der Weinsäure⁴⁾ veranlaßt Erwärmung wie Verdünnung eine Vermehrung der Drehung:

Temp.	40 Proz.	20 Proz.	10 Proz.
0°	$[\alpha]_D = 5,5$	$[\alpha]_D = 8,7$	$[\alpha]_D = 10$
100°	" = 17,7	" = 21,5	" = 24

Bei der Äpfelsäure fand Pasteur an der verdünnten linksdrehenden Lösung eine Zunahme der Linksdrehung beim Erwärmen; dasselbe fand Schneider beim Verdünnen. Bei der Mandelsäure beobachtete Lewkowitsch⁵⁾ eine Abnahme der Drehung durch Verdünnen und durch Erwärmen; bei Rhamnose fand Tollens dasselbe. Die neuere Literatur⁶⁾ bietet auch hier wieder neue Belege. So konnten Piutti und Magli⁷⁾ für eine Reihe von Asparaginsäureestern eine Zunahme der Rechtsdrehung mit steigender Konzentration sowie Proportionalität mit dem Molekulargewicht konstatieren. Mit steigender Temperatur hingegen verschwindet die Rechtsdrehung und geht in Linksdrehung über. Die entsprechenden Natriumsalze drehen bereits bei tiefen Temperaturen nach links. So wurde z. B. beobachtet:

¹⁾ Schneider, Liebigs Ann. 204, 257 (1880). — ²⁾ Tuchschiidt, Journ. f. pr. Chem. [2] 2, 235 (1870). — ³⁾ Krecke, Arch. Néerl. 7, 97 (1872). — ⁴⁾ Berl. Ber. 16, 1567 (1883). — ⁵⁾ Liebigs Ann. 271, 64 (1892). — ⁶⁾ Lieben, Wien. Akad. Ber. 5. Mai 1898. Math. Kl. S. 115; Příbram, Ebenda S. 89. — ⁷⁾ Gazz. Chim. Ital. 36, II, 738 (1907).

an die Werte ihrer linksdrehenden Salze, obwohl deren Grenzwert $[\alpha]_D = -9^\circ$ noch nicht erreicht ist.

Die Milchsäure, deren Rechtsdrehung beim Verdünnen abnimmt (bei 21 Proz. $[\alpha]_D = 2,7^\circ$; bei 16 Proz. $[\alpha]_D = 2,1^\circ$), zeigt dementsprechend in den Salzen Linksdrehung.

4. Die Säuren, welche keine Änderung der Rotation durch Verdünnung erleiden, sind auch diejenigen, welche etwa ebenso stark drehen, wie ihre (sauren) Salze. Die Methoxy- und Äthoxybernsteinsäure¹⁾ zeigen Drehungen, die sich mit der Konzentration kaum ändern:

Methoxysäure	11 Proz.	$[\alpha]_D = 33,3^\circ$	5,6 Proz.	$[\alpha]_D = 33^\circ$
Äthoxysäure	11 „	„ = 33°	5,6 „	„ = $32,5^\circ$

Diese Zahlen entsprechen auch fast denjenigen der sauren Salze $[\alpha]_D = 29$ bzw. 37° .

Auch bei der Chinasäure²⁾ ist die Drehung von 2 bis 53 Proz. dieselbe, $[\alpha]_D = -43,9^\circ$, während die der Salze $[\alpha]_D = -49^\circ$ beträgt; bei der Shikimisäure³⁾ ändert sich die Drehung wenig (bei 36,26 Proz. $[\alpha]_D = -204^\circ$; bei 4,03 Proz. $[\alpha]_D = -184^\circ$); das Ammoniumsalz hat $[\alpha]_D = -189^\circ$.

In diesen Fällen würde die Erklärung dahin gehen, daß die ungespaltene Säure ebenso stark dreht als ihr Ion.

5. Die starke Änderung der Rotation mit der Verdünnung zeigt sich speziell bei Oxyssäuren. Auffallend ist in dieser Beziehung die Äpfelsäure, deren schon betonter Drehungswechsel in der Methoxybernsteinsäure und im entsprechenden Äthylderivate, auch in der Chlorbernsteinsäure⁴⁾ und der Acethyläpfelsäure⁵⁾ verschwindet.

$\text{CO}_2\text{HCHOHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	70 Proz.	$[\alpha]_D = + 3,34$	8,4 Proz.	$[\alpha]_D = - 2,3$
$\text{CO}_2\text{HCHOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	11 „	„ = $33,3$	5,6 „	„ = 33
$\text{CO}_2\text{HCHOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	11 „	„ = 33	5,6 „	„ = $32,5$
$\text{CO}_2\text{HCHClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	16 „	„ = $+ 20,6$	3,2 „	„ = $+ 21,3$
$\text{CO}_2\text{HCHOC}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	16 „	„ = $- 11^\circ$	3,2 „	„ = $- 10^\circ$

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. 217, 229 (1893). — ²⁾ Hesse, Liebigs Ann. 176, 124 (1875). — ³⁾ Eykman, Berl. Ber. 24, 1280 u. 1297 (1891). — ⁴⁾ Ebenda 26, 215 (1893). — ⁵⁾ Guye, Arch. sc. phys. nat. [3] 29, 430 (1893). Colson, Compt. rend. 116, 818 (1893).

Beim Fortfallen der Hydroxylgruppe tritt also eine größere Stabilität in der Drehung auf. Die eigentümliche Rolle dieser Gruppe erhellt aber noch deutlicher aus der allmählichen Änderung der Drehung, welche nach Konzentrations- oder Temperaturwechsel bei Oxyssäuren öfters zu beobachten ist. Sie wurde zuerst bei der Milchsäure¹⁾ bemerkt, bei der allein beim Stehen der frisch bereiteten Lösung eine Rotationsabnahme auftrat; die Erscheinung wurde dann auch bei der Glycerinsäure²⁾ bestätigt und rührt, wie Wislicenus zeigte, von Ätherifikation bzw. Laktonbildung her; im nächsten Abschnitt soll hierauf näher eingegangen werden.

Die Änderung der Rotation mit der Verdünnung kann also bei den Oxyssäuren von einer der Laktonbildung verwandten Erscheinung herrühren; wir kommen aber damit schon in das später zu erörternde Gebiet der Multirotation.

IV. Einfluß der Sättigung auf die Rotation.

Einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Größe der Drehung scheint die Sättigung bzw. Nichtsättigung der am asymmetrischen Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen auszuüben und zwar in dem Sinne, daß bei Sättigung kleine Drehwerte auftreten, während Nichtsättigung und besonders Ringbindung dieselben vergrößern.

1. Kleine Drehung bei Sättigung.

a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe³⁾; $[\alpha]_D$ bei gewöhnlicher Temperatur:

Äthylamyl	+ 6,2°
Propylamyl	+ 6,4°
Isobutylamyl	+ 5,6°
Diamylamyl	+ 2.5,5°

¹⁾ Wislicenus, Liebigs Ann. 167, 302 (1873). — ²⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. 1893, S. 296. — ³⁾ Landolt, Opt. Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 452.

b) Gesättigte Alkohole:

Amylalkohol	— 5,2°
Hexylalkohol	+ 8,2°
Heptylalkohol	+ 4,7°

Pentite, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$:

Arabit: sehr schwache Drehung.
 Rhamnit: + 10,7°.

Hexite, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$:

Mannit: sehr schwache Drehung.
 Talit: " " "

Heptite, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$:

Manno-heptit: — 1,2°.

c) Äther, Amine usw. zeigen durchwegs entsprechend kleine Drehwerte.

d) Gesättigte Säuren, Aminosäuren, Oxysäuren¹⁾ und Derivate. Obwohl die Säuren im Carbonyl eine Doppelbindung aufweisen, haben sie doch im wesentlichen einen gesättigten Charakter und drehen dementsprechend schwach:

Valeriansäure	+ 13,6°
Amylessigsäure	+ 8,4
Milchsäure	+ 2,8
β -Oxybuttersäure	— 8,6 (Silbersalz)
Glycerinsäure	+ 2,1
Äpfelsäure	— 2,6
Trioxystearinsäure	— 6,2
Arabonsäure	+ 2,1
Ribonsäure	+ 0,6
Weinsäure (in den Salzen)	+ 2,1
Glukonsäure (Cu-Salz)	+ 5,0
Zuckersäure	+ 5,8
Leucin	— 17,0
Asparaginsäure	+ 4,3
Glutaminsäure	+ 10,2

Die spezifische Drehung überschreitet also selten 10°.

¹⁾ Hier ist die Laktonbildung auszuschalten; die Salze in verdünnter Lösung sind maßgebend.

2. Zunahme der Drehung bei Nichtsättigung.

Während die Ringbindung mit ihrem die Drehung stark steigernden Einfluß getrennt zu behandeln ist, seien hier folgende Fälle von Nichtsättigung angeführt:

a) Die Aldehyde:

Valeraldehyd $+14,1^\circ$ (aus Amylalkohol mit $-4,5^\circ$).

Bei den Oxaldehyden ist schwer zu entscheiden, ob nicht Ringbindung eine Rolle spielt:

Arabinose, $\text{COH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$	105° (158°)
Xylose, $\text{COH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$	19° (79°)
Dextrose, $\text{COH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	53° (105°)
Galaktose, $\text{COH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	80° (118°)
α -Glukoheptose, $\text{COH}(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$	-20° (-25°)
Mannose, $\text{COH}(\text{CHOH})_5\text{CH}_2\text{OH}$	85°
α -Glukooktose, $\text{COH}(\text{CHOH})_6\text{CH}_2\text{OH}$	-50°
Mannooktose, $\text{COH}(\text{CHOH})_6\text{CH}_2\text{OH}$	-3°
Mannonose, $\text{COH}(\text{CHOH})_7\text{CH}_2\text{OH}$	50°

b) Doppelt gebundener Kohlenstoff. Auf diesem Gebiete führte Walden¹⁾ eine systematische Untersuchung durch, deren Ergebnis ein regelmäßiger Anstieg der molekularen Drehung durch Einführung von Kohlenstoffdoppelbindung war; dieser Anstieg ist von Fall zu Fall nicht sehr verschieden; als Beispiel sei angeführt:

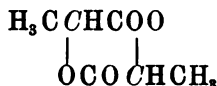
Bernsteinsaures Diamyl $[M]_D =$	$9,7^\circ$
Fumarsaures „ $[M]_D =$	$15,2^\circ$

V. Einfluß der Ringbindung auf die Rotation.

Die Wechselwirkung von mehreren Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoff, die eventuell von Ringbindung begleitet ist, scheint einen ganz auffallenden Einfluß auf die Größe und das Zeichen der Drehung zu haben. Während schon bei mehreren der oben erwähnten Zahlen Andeutungen davon vorlagen, seien hier zunächst die Fundamentaltatsachen zusammengestellt.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 569 (1896); siehe auch Klages, Berl. Ber. 39, 1938 (1906).

1. Die Laktonbildung. Nachdem die Rotationsänderung schon im einfachsten Falle, bei der Milchsäure, $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$ ($[\alpha]_D = +2^\circ$ und $+3^\circ$), gefunden worden war, deren Lakton:



das Laktid, die enorme Drehung $[\alpha]_D = -86^\circ$ ¹⁾ besitzt, und dann auch bei der Glycerinsäure beobachtet wurde, ist diese Rotationsänderung bei der Laktonbildung in der Zuckergruppe sogar ein einfaches Merkmal zur Unterscheidung z.B. der isomeren Zuckersäuren geworden; von diesen bildet die eine ein Lakton, die andere ein Doppellakton, die dritte überhaupt kein Lakton. Die nachstehende Tabelle enthält die diesbezüglichen Daten:

Laktonbildung	$[\alpha]_D$ der Säure	$[\alpha]_D$ des Laktons
Arabonsäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$.	$< -8,5^\circ$ ²⁾	-74° ³⁾
Ribonsäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$. .	Cd-Salz $+0,6^\circ$ ³⁾	-18° ³⁾
Xylonsäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$. .	-7°	$+21^\circ$ ⁴⁾
Glukonsäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$.	$-1,7^\circ$ ⁴⁾	$+68^\circ$ ⁵⁾
Galaktonsäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	$< -10,6^\circ$ ⁴⁾	-77° ⁶⁾
Mannonsäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$.	schwach ⁵⁾	$+54^\circ$ ⁷⁾
Saccharinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Na-Salz $-17,2^\circ$	$+94^\circ$ ⁸⁾
Isosaccharinsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	links	$+62^\circ$ ⁸⁾
Rhamnonsäure, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$-7,7^\circ$	-39° ⁹⁾
Talochleimsäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_4\text{CO}_2\text{H}$	$> +24^\circ$	$< 7^\circ$ ⁹⁾
Zuckersäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_4\text{CO}_2\text{H}$. .	$+8^\circ$	$+38^\circ$ ¹⁰⁾
Mannozuckersäure, $\text{CO}_2\text{H}(\text{CHOH})_4\text{CO}_2\text{H}$	schwach ¹⁰⁾	$+202^\circ$
		(Doppellakton ¹¹⁾)

Berücksichtigt man, daß die Werte, besonders die der Säuren, unsicher sind, weil die Zeit und auch wohl die Konzentration dieselben stark beeinflussen, so drängt sich die Vermutung auf,

¹⁾ Wislicenus, Ann. Chem. und Pharm. 167, 302 (1873). — ²⁾ Ebenda 260, 313 (1890). — ³⁾ Berl. Ber. 24, 4217 bis 4219 (1891). — ⁴⁾ Ann. Chem. und Pharm. 271, 78 bis 85 (1892). — ⁵⁾ Berl. Ber. 23, 2626 (1890). — ⁶⁾ Ebenda 23, 2992 (1890). — ⁷⁾ Ebenda 22, 3218 (1889). — ⁸⁾ Tollens, Kohlehydrate, S. 293 bis 295. — ⁹⁾ Berl. Ber. 24, 3628 (1891). — ¹⁰⁾ Tollens, Kohlehydrate, S. 309. — ¹¹⁾ Berl. Ber. 24, 541 (1891).

daß die Laktonbildung an und für sich einen gleich großen Einfluß ausübt. Bei Milchsäure beträgt die Differenz etwa 90° , bei Arabonsäure 70° oder mehr, ebenso bei Glukonsäure, bei Saccharinsäure 100° und bei dem Doppellakton 200° . Werden jedoch die Säuren als Salze und die Laktone rein untersucht, so ergibt sich eine Beziehung nicht¹⁾.

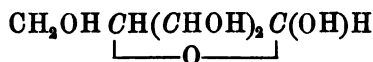
2. Die Multirotation. Die anfangs als Birotation bezeichnete Erscheinung besteht darin, daß sofort nach der Lösung eine Drehung beobachtet wird, die bei der Glukose z. B. auf die Hälfte zurückgeht. Beim weiteren Studium dieser Tatsache, besonders durch Tollens²⁾, hat sich herausgestellt, daß diese Rotationsänderung nur bei der Glukose in einem Rückgang auf die Hälfte des anfänglichen Drehwertes besteht, daß sie in den anderen Fällen geringer ist, in manchen sogar eine Zunahme sich zeigt:

Birotation	Anfangs	Schließlich
Dextrose, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COH}$	105	53
Galaktose, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{COH}$	118	80
Lävulose, $\text{CH}_2\text{OHCO}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$. . .	— 104	— 92 (— 53 bei 90°)
Laktose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	83	53
Maltose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	119	137
Arabinose, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{COH}$	157	105
Xylose, $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{COH}$	79	19
Rhamnose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	— 3,1	+ 8,6
Saccharin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	+ 93	+ 88

Die Erscheinung der Multirotation entspricht vollkommen derjenigen bei den der Laktonbildung fähigen Säuren; werden diese, z. B. die Galaktonsäure, aus ihren Salzen in Lösung abgeschieden, so zeigt sich auch hier eine allmähliche Rotationsänderung³⁾; nur geht die Erscheinung bei den Säuren schneller vor sich. Ferner sind die multirotierenden und die laktonbilden-

¹⁾ Alberda van Ekenstein, Jorissen, Reiher, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 383 (1896). — ²⁾ Liebigs Ann. 257, 160 (1890) u. 271, 61 (1892). — ³⁾ Tollens, Berl. Ber. 23, 2991 (1890); Hudson, Zeitschr. f. phys. Chem. 50, 273 (1905).

den Körper miteinander aufs engste verwandt; die der Multirotation fähigen Aldehyde — Glukose, Galaktose, Arabinose, Xylose, Rhamnose — entsprechen den laktonbildungsfähigen Säuren: Glukon- und Zuckersäure, Galakton-, Arabon-, Xylon- und Rhamnonsäure. Weiter haben die der Multirotation fähigen Verbindungen mit den Oxyssäuren die Hydroxyl- und Carbonylgruppe gemein. Da aber schließlich die von Ringschließung begleitete Laktonbildung allgemein einer Rotationsvermehrung entspricht, bei der Multirotation dagegen (außer bei der Maltose) eine Drehungsabnahme sich zeigt, hängt diese vielleicht mit der Aufhebung einer solchen Bindung zusammen. Xylose wäre anfangs etwa:



und später:



Hierzu sei noch bemerkt, daß die stärkeren Änderungen der Rotation mit der Konzentration und Temperatur, wie sie bei Glukose, Galaktose, Rhamnose¹⁾, besonders aber bei Lävulose und den der Laktonbildung fähigen Säuren beobachtet werden, auf Gleichgewichtserscheinungen zurückzuführen sind. Zu erwähnen ist noch, daß Grossmann (s. u.) die Multirotation bei Arsenyltartraten beobachtete, während Bredig (S. 42) die katalytischen Einflüsse von OH und H bei der Glukosebirotation verfolgte.

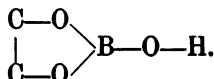
3. Anderweitige innere Anhydridbildungen. Einige vereinzelte Fälle von starker Drehungsänderung durch Ringbindung sind noch zu erwähnen, welche ebenfalls der Laktonbildung verwandt sind.

Der Propylenglykol (— 4° 35' für 22 cm) kehrt durch Umwandlung in Propylenoxyd das Zeichen seiner Drehung um (+ 1° 10' für 22 cm²⁾. Dasselbe ist bei der linken Diacetylweinsäure der Fall ([α]_D = — 19,2°), welche zu rechtem Anhydrid wird³⁾ ([α]_D = + 62°). Die Phenylbrommilchsäure schließlich geht in

¹⁾ Tollens, Kohlehydrate; Liebigs Ann. 271, 61 (1892). — ²⁾ Jahresber. 1881, S. 512. — ³⁾ Ebenda 1882, S. 856 [bei der Acetyläpfelsäure tritt dieser Zeichenwechsel nicht auf (Berl. Ber. 26, R. 371, 492)].

eine viel stärker und entgegengesetzt drehende Phenoxakrylsäure über ¹⁾). Die Dibromshikimisäure, $C_7H_{10}Br_2O_6$ ($[\alpha]_D = -58^\circ$), gibt ein rechtsdrehendes Bromlaktone, $C_7H_8BrO_5$ ($[\alpha]_D = +22^\circ$) ²⁾. Zu erwähnen sind auch die von Tschugaeff und Sokoloff untersuchten Ringbindungen bei Derivaten des aktiven Propylen-diamins, $CH_3CHNH_2CH_2NH_2$ ³⁾.

4. Borsäure und mehratomige Alkohole. Nachdem nunmehr die Zunahme der Drehung durch Ringbindung dargetan worden ist, zeigt sich auch die sehr bedeutende Steigerung der Drehung durch Zusatz von Borsäure in anderem Lichte. Dieselbe ist bekanntlich derart, daß die Feststellung von Aktivität bei Mannit, Sorbit, Arabit u. a. gerade durch sie ermöglicht wurde. Faßt man nun die weiteren Beobachtungen, speziell diejenigen von Magnanini ⁴⁾ ins Auge, so wird einerseits durch die bewiesene Abnahme der Molekülzahl die Annahme eines Additionsproduktes notwendig. Berücksichtigt man andererseits, daß nur mehrwertige Alkohole, auch Erythrit ⁵⁾ oder Oxyssäuren jener Einwirkung durch Borsäure unterliegen, und daß der Mannit mit seinen sechs Hydroxylgruppen drei Moleküle Borsäure in Anspruch nimmt, so sind wahrscheinlich immer zwei Hydroxylgruppen mit einem Borsäuremolekül verknüpft; dadurch kommt man dann vermutungsweise zur Annahme der folgenden Ringbildung:

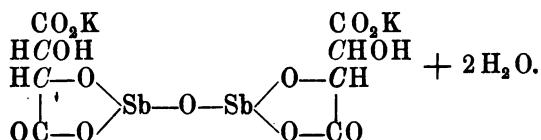


Hiermit stehen auch die sonstigen Eigenschaften (Säurecharakter, Gefrierpunkt, Leitfähigkeit) im Einklang.

5. Brechweinstein und Analoges. Die enorme Zunahme der Drehung, welche die Weinsäure in ihren Salzen ($[\alpha]_D = 20$ bis 30°) durch Verwandlung in Brechweinstein ($[\alpha]_D = 143^\circ$) erfährt, und die analoge Erscheinung bei der Äpfelsäure (Salze $[\alpha]_D = -10$

¹⁾ Berl. Ber. 24, 2830 (1891). — ²⁾ Eykman, Ebenda 24, 1293 (1891); siehe auch das hochdrehende Methylglukosid u. a.; Fischer, Ebenda 26, 2400 (1893). — ³⁾ Ebenda 40, 3461 (1906). — ⁴⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 58 (1890); Gazz. chim. 11, 8 u. 9 (1891) [Ref. z. phys. Chem. 9, 230 (1892)]. — ⁵⁾ Klein, Compt. rend. 86, 826 (1878); 99, 144 (1884).

bis 20°; Antimonderivat = +115°¹⁾ gibt zu ähnlichen Überlegungen wie bei der Wirkung der Borsäure Anlaß. Die Tatsache, daß nur Oxysäuren derartige Verbindungen liefern, die Formel des Brechweinsteins, $(C_4H_4O_6K)_2Sb_2O_2 \cdot H_2O$ ²⁾, die anomalen Reaktionen, die Gefriererniedrigung ($i = 1\frac{1}{2}$)³⁾ wären im Einklang mit folgender Annahme in bezug auf die Konstitution:



6. Salze von mehratomigen Metallen und mehrbasischen Säuren. Die Änderung der Rotation bei den Salzen mehratomiger Metalle, auf die schon früher hingewiesen wurde, rührt wohl zum Teil davon her, daß deren elektrolytische Dissoziation im allgemeinen derjenigen der Alkalisalze nachsteht. In besonderer Weise scheint jedoch diese Veränderung der Rotation mehrwertiger Metallsalze dann hervorzutreten, falls bei gleichzeitiger Mehratomigkeit der Säure wieder eine Wechselwirkung beider Carboxylgruppen bzw. Ringschließung durch Vermittelung der mehrwertigen Metalle möglich wird. Es seien deshalb die beobachteten Änderungen in derartigen Fällen hier zusammengestellt, und zwar zunächst die Angaben von Schneider über $[\alpha]_D$ bei den Äpfelsäuresalzen:

	Ba	K ₂	Na ₂	Li ₂	(NH ₄) ₂
20 Proz. >	+15	— 9,6	— 8,2	— 8,6	— 8,7
20 „ <	— 5	— 11,5	— 13,1	— 13,9	— 11,2

Weiter folgen die auffallenden Beobachtungen bei der Methoxy- und Äthoxybernsteinsäure:

¹⁾ Landolt, Opt. Drehverm., S. 221. — ²⁾ Berl. Ber. 16, 2386 (1883). Weit mehr noch, bis auf das hundertfache, erhöht Molybdänsäure die Drehung der Äpfelsäure nach Gernez. Auch die große Drehungsänderung beim Übergang von Cystein (S. 10) in Cystin, $C_6H_{12}N_2S_2O_4$, dürfte auf Ringbildung zurückzuführen sein. — ³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 484 (1892); siehe auch die Arbeiten von Grossmann, Ebenda 57, 533.

Salze	Methoxysäure		Äthoxysäure	
$(\text{NH}_4)_2$	6 Proz.	15,2	5 Proz.	22,2
$(\text{NH}_4)_2$	3 "	15,1	1 "	22,8
K_2	12 "	14,3	—	—
K_2	5 "	14,2	—	—
Ca	5,3 "	— 12,7	3 "	+ 10,4
Ca	2,2 "	+ 5,2	1,8 "	+ 14,1
Ba	26,1 "	— 27,3	25,1 "	— 8
Ba	1,2 "	+ 6,1	4,6 "	+ 11,7

VI. Auffassung von Guye und Crum Brown.

Da, wo das vereinfachende Moment, das bei den Elektrolyten zu berücksichtigen war, nämlich die Ionenspaltung, fortfällt, wird die Sachlage schwieriger. Guye und Crum Brown haben versucht, hier Licht zu schaffen, und wenn auch das Ziel auf dem eingeschlagenen Wege noch nicht erreicht worden ist, so liegt darin doch noch kein Grund, diesen Weg gänzlich zu verlassen.

Der Grundgedanke in allgemeinsten Form ist bei beiden Forschern derselbe, daß nämlich, da ja das Fortfallen der Gruppendifferenz das Fortfallen der Aktivität mit sich bringt, die letztere andererseits auch mit der Größe der Gruppendifferenz steigen muß. Mißt man diese Differenz an irgend einer Eigenschaft K , und sind die Werte dieser Eigenschaft für die vier am asymmetrischen Kohlenstoff gebundenen Gruppen K_1 , K_2 , K_3 und K_4 , so ist die einfachste Funktion, welche die oben qualitativ angedeutete Beziehung quantitativ darstellt:

$$(K_1 - K_2)(K_1 - K_3)(K_1 - K_4)(K_2 - K_3)(K_2 - K_4)(K_3 - K_4).$$

Dieselbe genügt den beiden Grundbedingungen: Sie wird Null bei Gleichheit zweier K -Werte und sie kehrt unter Beibehaltung ihres numerischen Wertes ihr Zeichen um, falls man zwei K -Werte, z. B. K_1 und K_2 , miteinander vertauscht.

Weiter trat dann die Frage auf, welche Eigenschaft der einzelnen Gruppen hier maßgebend sei; verschiedene Gründe

sprachen für das Gruppengewicht, unter anderem weil hierdurch die Entfernung des Schwerpunktes von der Symmetrieebene des regulären Tetraeders mitbedingt ist. So kam man zu der Ansicht, daß sich die spezifische Drehung α möglicherweise darstellen lasse durch den Ausdruck:

$$k \frac{(g_1 - g_2)(g_1 - g_3)(g_1 - g_4)(g_2 - g_3)(g_2 - g_4)(g_3 - g_4)}{M^6}.$$

Als bald zeigte sich aber, daß eine quantitative Beziehung hiermit nicht gewonnen war; sonst hätte wohl die Untersuchung der Drehungswerte eine andere Richtung eingeschlagen, und man wäre bestrebt gewesen, möglichst Vergleiche unter Anwendung desselben Lösungsmittels anzustellen.

Da es sich aber doch nur um eine Verfolgung der Hauptzüge handelte, konnten die am Körper direkt ermittelten Drehungswerte Verwendung finden. So ist denn die Auffassung von Guye und Crum Brown die Veranlassung dazu gewesen, daß ein äußerst wertvolles Tatsachenmaterial zusammengebracht wurde; dasselbe zeigte indes nur eine so beschränkte Übereinstimmung, daß der Urheber selbst seine Grundformel nicht mehr aufrecht erhält.

Am meisten befriedigend waren noch die Ergebnisse bei homologen Reihen. Wird z. B. bei den Estern der Glycerinsäure ¹⁾:



die größte Gruppe CO_2X vergrößert, so steigt α , wie obige Formel verlangt, und das Zeichen der Drehung bleibt erhalten; weiter aber nähert sich α einem Maximum, ebenfalls im Einklang mit der Formel, die ja, falls g die größte Gruppe darstellt, dem Wert:

$$\alpha = k \frac{g^3}{g^6} = \frac{k}{g^3}$$

zustrebt, was sich auch bei folgenden Glyceraten zeigt:

$$[\alpha]_D = -4,8^\circ \quad -9,2^\circ \quad -12,9^\circ \quad -13,2^\circ \quad -11,3^\circ \quad -10,2^\circ$$

Methyl- Äthyl- Propyl- Butyl- Hexyl- Oktylester.

¹⁾ Frankland und Mac Gregor, Journ. Chem. Soc. 63, 511 u. 1410 (1893).

Ähnliches zeigt sich bei Esterderivaten der Milch-, Valerian- und Oxybuttersäure des Amylalkohols und bei homologen Kohlenwasserstoffen.

Auf der anderen Seite finden sich aber die schroffsten Widersprüche, wie sie besonders von Walden¹⁾ an der so stark aktiven und deshalb geeigneten Mandelsäure verfolgt wurden:



Wohl am schärfsten läßt sich der Satz hier prüfen durch Untersuchung einer Verbindung mit zwei Gruppen gleichen Gewichtes am asymmetrischen Kohlenstoff:

Acetylmandelsaures Methyl: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CO}_2\text{CH}_3)$

$$\text{OC}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CO}_2\text{CH}_3 = 59 \quad [\alpha]_D = -146^\circ,$$

Propionylmandelsaures Äthyl: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{O})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$

$$\text{OC}_3\text{H}_7\text{O} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = 73 \quad [\alpha]_D = -114^\circ.$$

Weiter sind hier anzuführen:

Diacetylweinsäuremethylester: $\text{CO}_2\text{CH}_3(\text{CHOC}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

$$\text{CO}_2\text{CH}_3 = \text{OC}_2\text{H}_5\text{O} = 59 \text{ (linksdrehend)},$$

Dipropionylweinsäureäthylester:

$$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{OC}_3\text{H}_7\text{O} = 73 \text{ (schwach rechtsdrehend)},$$

Dibutyoxylweinsäurepropylester:

$$\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9 = \text{OC}_4\text{H}_9\text{O} = 87 \text{ (rechtsdrehend)},$$

Acetyläpfelsäure: $\text{CO}_2\text{HCHOC}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$:

$$\text{OC}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} = 59 \text{ (linksdrehend)},$$

Äthyläpfelsäure: $\text{CO}_2\text{HCHOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$:

$$\text{CO}_2\text{H} = \text{OC}_2\text{H}_5 = 45 \text{ (rechtsdrehend)}.$$

Dennoch ist es vielleicht angezeigt, die Grundidee in allgemeiner Form festzuhalten, wonach das Produkt der Differenzen irgend einer Eigenschaft der Gruppe die Drehungsgröße bedingt. Man könnte an das Gruppenvolum²⁾, die Gruppendichte oder etwa andere mit dem Licht in Zusammenhang stehende Faktoren, wie Brechung, Dielektrizitätskonstante usw. denken. Besonders

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 718 (1895). — ²⁾ Winther, Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 703, 719 (1903); 55, 280 (1906); 56, 366 (1906).

wichtig ist in dieser Hinsicht vielleicht eine kürzlich von Stewart¹⁾ gemachte Beobachtung, nach der die Größe der Drehung mit der Lichtabsorption zusammenhängt. Vielleicht wäre eine damit in Beziehung stehende Größe für jede Gruppe in den Ausdruck für den Drehungswert einzusetzen.

VII. Kompliziertere Fälle.

Die optische Superposition. Während die vorhergehenden Betrachtungen sich hauptsächlich auf die einfachsten Fälle mit einem einzigen asymmetrischen Kohlenstoff beschränkten, liegt bei Körpern mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen der Gedanke nahe, die Gesamtdrehung auf die von den einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffen herrührenden Teildrehungen zurückzuführen. Bei Elektrolyten würde sich dies tatsächlich durchführen lassen, falls beide Ionen, wie etwa bei milchsaurem Coniin, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Unter Annahme vollständiger Ionenspaltung müßte dann die molekulare Drehung gleich sein der Summe derjenigen eines milchsauren Metallsalzes und eines Salzes von Coniin mit einer inaktiven Säure.

Schon in der ersten Auflage wurde jedoch noch in anderer Hinsicht ein Schritt getan, indem Verbindungen mit gleicher Struktur unter sich verglichen wurden, z. B. diejenigen der Arabonsäuregruppe,



deren acht Isomere folgenden vier Typen angehören:

CO ₂ H			
HCOH (+ A)	HCOH (+ A)	HOCH (— A)	HOCH (— A)
HOCH (— B)	HCOH (+ B)	HOCH (— B)	HCOH (+ B)
HOCH (— C)	HCOH (+ C)	HCOH (+ C)	HOCH (— C)
CH ₂ OH			
l-Arabonsäure	d-Ribonsäure	d-Lyxonsäure	d-Xylonsäure

Nimmt man an, daß die von dem oberen asymmetrischen Kohlenstoff ausgehende Drehung im ersten Falle (Arabonsäure)

¹⁾ Journ. Chem. Soc. Trans. 1907, S. 199.

von den sterischen Umlagerungen in den anderen unbeeinflusst bleibt, so werden die Drehungen in folgender Weise darstellbar:

$$\begin{aligned}\text{Nr. 1} &= A - B - C; & \text{Nr. 2} &= A + B + C; \\ \text{Nr. 3} &= -A - B + C; & \text{Nr. 4} &= -A + B - C.\end{aligned}$$

Damit besteht die Beziehung:

$$\text{Nr. 1} + \text{Nr. 2} + \text{Nr. 3} + \text{Nr. 4} = 0,$$

d. h. die Summe der Drehungen der vier Stoffe ist gleich Null. An den Salzen in verdünnter Lösung, an den Ionen also, wäre eine Prüfung am schärfsten durchführbar, indes ist eine solche bisher nicht ausgeführt worden. Zu bemerken ist, daß diese Beziehung mit dem Satze von Guey und Crum Brown zusammenhängt und nur die Annahme enthält, daß die einfachst denkbare Gruppenänderung, wobei weder nach Gewicht, noch Natur, noch Konstitution variiert wird, auch die Drehung nicht beeinflußt.

Dieser Satz der sog. optischen Superposition ist seither vielfach geprüft worden¹⁾, besonders von Guey, Gautier und Walden, die sich günstig für denselben aussprachen; Rosanoff und Patterson dagegen haben denselben kürzlich angegriffen. Da sich jedenfalls doch hier im großen ganzen eine gewisse Übereinstimmung zeigt, wäre es vielleicht angebracht, die Messungen unter mehr vergleichbaren Umständen vorzunehmen.

Dem obigen Spezialfall, in dem nur sterische Änderungen am asymmetrischen Kohlenstoff eine Rolle spielen, steht am meisten der von Walden angestellte Vergleich des l-Amylramates $(M)_D = -9,8^\circ$ und Mesotartrates $(M)_D = -13,8^\circ$ nahe; diese beiden Drehwerte sollten gleich sein; sie sollten jedoch auch für Lösungen in demselben Lösungsmittel unter gleichzeitiger Verfolgung des Molekulargewichtes bestimmt werden.

Gehen die sterischen Änderungen weiter wie bei l-Amylmalat $(M)_D = 11,8^\circ$ und -fumarat $(M)_D = 15,2^\circ$, so gehen die Zahlen doch nicht so weit auseinander, daß ein Vergleich in demselben Lösungsmittel aussichtslos erscheint.

¹⁾ Zusammenfassung unter anderem bei Guey, Zeitschr. f. phys. Chem. 58, 659, 1907 u. Rosanoff, Ebend. 56, 565, 1906.

Sogar wenn die Struktur sich ändert und man z. B. von Propyl zu Isopropyl übergeht, bleiben die Differenzen klein wie bei Propyl- und Isopropylglycerat mit $[\alpha]_D = -12,9^\circ$ und $-11,8^\circ$. Entscheidend wäre hier ein Versuch mit irgend einer Verbindung, die am asymmetrischen Kohlenstoff Propyl sowohl wie Isopropyl gebunden hat, z. B. Propylisopropylelessigsäure; dieselbe sollte unabhängig von den Umständen nur unwesentliche Drehung zeigen. Zu bemerken ist noch, daß die Umkehrung der Drehrichtung bei partieller Racemisation (S. 60) im Sinne der optischen Superposition darauf zurückzuführen wäre, daß die racemisierte Gruppe auf die Drehung nur einen geringen Einfluß ausübt.

Neuntes Kapitel.

Sterische Erwägungen, die sich nicht auf molekulare Dissymmetrie gründen.

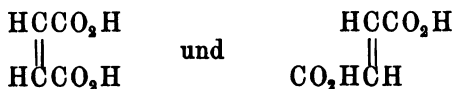
Die Stereochemie gewährt nicht nur einen Einblick in die Symmetrie und Asymmetrie des Moleküls, sondern sie gibt noch weitere Aufschlüsse über die relative Lage bzw. Entfernung zwischen den einzelnen Atomen und Atomgruppen; es wurde denn auch von Anfang an die Aufgabe in Angriff genommen, auch dieses Moment einer experimentellen Behandlung zugänglich zu machen. Zunächst wurde die Isomerie bei Fumar- und Maleinsäure in diesem Sinne herangezogen und Wislicenus¹⁾ besonders sah sich hier zu zahlreichen Untersuchungen veranlaßt. Später kamen die Ringsysteme, wesentlich auf Baeyers Veranlassung, in den Kreis derartiger Erwägungen. Diese beiden Fälle sollen im folgenden getrennt behandelt werden; zur Abrundung des ganzen Gebietes werden dann noch sterische Erscheinungen sonstiger Art hinzugefügt.

I. Sterische Erwägungen bei den Äthylenderivaten.

A. Konfigurationsbestimmung bei Fumar- und Maleinsäure und analogen Stoffen.

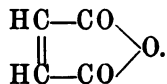
Während es bei den optischen Antipoden bis jetzt unmöglich ist, für einen gegebenen Körper eine bestimmte Konfiguration festzustellen, ist bei den Äthylenisomeren diese Aufgabe schon lange gelöst; bekanntlich gelten für Malein- und Fumarsäure die Formeln:

¹⁾ Abhandl. d. Königl. Sächs. Akad. d. Wissensch. 1887.

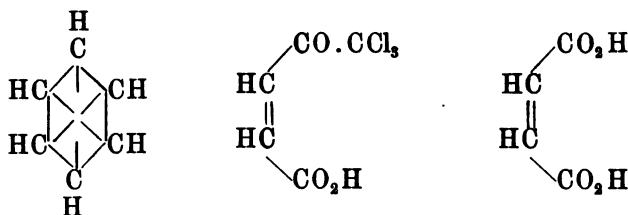


Es weisen ja sämtliche Eigenschaften darauf hin, daß die Maleinsäure die beiden Carboxylgruppen benachbart, auf derselben Seite, enthält:

1. Die leichte Bildung des Anhydrids unter Ringschließung:



2. Die Entstehung aus dem Benzolring unter Zwischenbildung von Trichloracetylsäure:



3. Die geringere Stabilität: Maleinsäure verwandelt sich z. B. in Lösung unter der Wirkung von Sonnenlicht in Gegenwart von einer Spur Brom in Fumarsäure¹⁾. Diese geringere Stabilität entspricht der kleineren Bildungswärme²⁾, sie steht im Einklang mit der gegenseitigen Abstoßung der negativen Carboxylgruppen³⁾.

4. Die größere Stärke der Maleinsäure, die sich in der Dissoziationskonstante 1,17 gegenüber 0,093 bei Fumarsäure zeigt, und die bedingt ist durch die Nähe des Sauerstoffs in beiden Carboxylgruppen.

5. Umkehrung dieser Eigenschaft in den sauren Salzen, weil bei den Ionen:



¹⁾ Weigert verfolgte kürzlich eine Reihe von verwandten Fällen. —

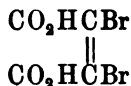
²⁾ Umwandlungswärme: 8 Cal. pro Gramm. — ³⁾ Mit dieser geringeren Stabilität geht, wie meistens bei Isomeren, niedrigerer Schmelz-, Siedepunkt sowie größere Maximaltension und Löslichkeit Hand in Hand.

im ersten Falle die weniger entfernte negative Ladung der Dissoziation in der zweiten Carboxylgruppe stärker entgegenwirkt.

B. Mechanismus der Addition bei dreifacher und doppelter Kohlenstoffbindung, sowie der umgekehrte Vorgang.

Was den Mechanismus der Addition beim Übergang von dreifacher in doppelte und einfache Kohlenstoffbindung betrifft, so kann dasselbe Prinzip benutzt werden, nach dem sich jegliche Bestimmung chemischer Struktur mit Hilfe von bekannten Bildungen und Umsetzungen richtet, und welches in der Annahme besteht, daß bei chemischen Vorgängen die atomistische Struktur soweit als möglich ungeändert bleibt.

Nach diesem Prinzip muß daher erwartet werden, daß bei der Addition an Körper mit dreifacher Kohlenstoffbindung zwei von den drei miteinander verbundenen Eckenpaaren unverändert bleiben werden¹⁾. Daraus folgt, daß z. B. die Acetylendicarbonsäure $C(CO_2H)C(CO_2H)$ bei Bromaddition die Verbindung



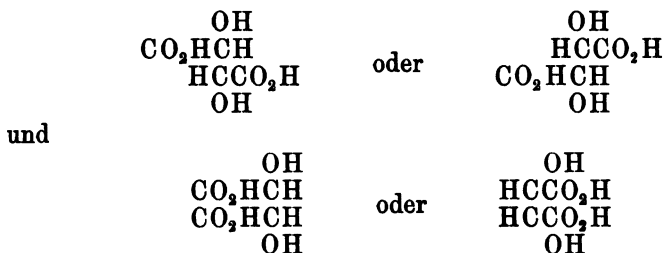
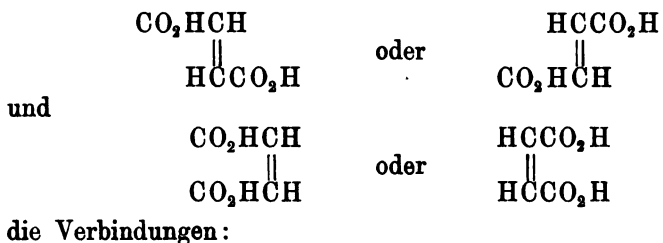
also die Dibrommaleinsäure hervorbringen wird. Bandrowsky²⁾ hatte im Gegensatz hierzu die Bildung von Dibromfumarsäure konstatiert. Wislicenus aber hat, geleitet von diesen theoretischen Ansichten, dieselben Versuche aufgenommen und bewiesen, daß sich tatsächlich auch Dibrommaleinsäure bildet.

Diese Versuche sind von Michael wieder aufgenommen worden³⁾; in einer ausführlichen Arbeit, in der obige Entwicklungen kritisch erörtert werden, wird die Bildung der Dibrommaleinsäure in einer Menge von 28 bis 33 Proz. bestätigt, jedoch neben der etwa doppelten Menge des Isomeren. Das Bedenken, das in der Bildung dieses letzteren liegt, ist indes nicht von durchschlagender Bedeutung; bekannt ist ja, mit welcher Leichtigkeit sich Malein- in Fumarsäure umwandelt und dazu handelt es sich noch bei dem betreffenden Vorgang um „status nascens“.

¹⁾ van 't Hoff, *Études de dynamique chim.* 1884, p. 100. — ²⁾ Berl. Ber. 12, 2122 (1879). — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 46, 210 (1892).

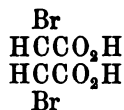
Interessant wäre, zu verfolgen, ob bei niederer Temperatur nicht eines der Produkte in den Hintergrund tritt.

Gilt es andererseits eine durch Addition herbeigeführte Umwandlung von Körpern mit doppelter in solche mit einfacher Kohlenstoffbindung, so verlangt das obige Prinzip, daß von den beiden miteinander verbundenen Eckenpaaren das eine ungeändert bleibt. Addieren wir daher Hydroxyl an Fumar- und Maleinsäure, so erhalten wir aus:



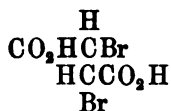
das heißt, man erhält Traubensäure im ersten und inaktive Weinsäure im zweiten Fall. Dies ist in der Tat bei der Oxydation der erwähnten Säuren durch Permanganat festgestellt worden¹⁾.

Wenn umgekehrt eine gesättigte Verbindung Rückverwandlung erleidet, so läßt sich die Konstitution des entstehenden Körpers in analoger Weise voraussehen. Wählen wir als Beispiel die Isodibrombernsteinsäure²⁾, die durch Addition von Brom an die Maleinsäure dargestellt wird und daher der Formel:

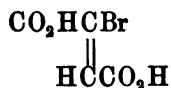


¹⁾ Kekulé u. Anschütz, Berl. Ber. 13, 2150 (1880) u. 14, 713 (1881).
— ²⁾ Études de dynamique chim., p. 100.

entspricht. Entziehen wir ihr Bromwasserstoff und schreiben, um das Resultat besser zu übersehen, die obige Formel etwas anders:



so ist klar, daß man Bromfumarsäure erhalten wird:



Das Ergebnis ist bemerkenswert. Durch Bromaddition und nachherige Abspaltung von Bromwasserstoff gelangt man von der Maleinsäurereihe in die der Fumarsäure. Dieser Übergang ist durch die Beobachtung bestätigt worden.

Selbstverständlich stoßen auch diese Erörterungen, die sich auf die Stabilität der Molekel bei teilweiser Umsetzung gründen, wie dies auch sonst bei Strukturbestimmungen vorkommt, auf scheinbar widersprechende Tatsachen. Von diesen sind einige, wie der obige Fall von Bandrowsky, durch Erkenntnis der Möglichkeit einer sekundären Umwandlung beleuchtet worden. Die Erklärung einiger anderer steht noch aus. Erwähnt sei, als von besonderem Interesse, die Umwandlung der Isodibrombernsteinsäure aus Maleinsäure in Traubensäure¹⁾ und die der Rechtsweinsäure in Chlorfumarsäure²⁾ (durch Einwirkung von Phosphor-pentachlorid).

Derartige Bedenken sind von Michael eingehend verfolgt und betont worden³⁾. Nur wird deren Bedeutung bedeutend gemindert durch folgende Bemerkung:

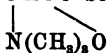
Sämtliche Bedenken beziehen sich auf Halogenderivate. Nun haben aber die auf S. 13 genannten Versuche bei aktiven Verbindungen und auch die später auf S. 56 angegebenen Reaktionen dargetan, daß, indem z. B. Dichlorbernsteinsäure aus Weinsäure, Phenylbrom- und Chloressigsäure aus Phenylglykol-

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. 226, 191 (1884); V. Meyer, Berl. Ber. 21, 264 (1888). — ²⁾ Kauder, Journ. f. prakt. Chem. 31, 33 (1885); Perkin, Journ. Chem. Soc. 1888, p. 645. — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 46, 221 (1892) und 52, 296 u. 321 (1895); 75, 105 (1907).

säure, Jodhexyl aus Mannit, Brombernsteinsäure aus Äpfelsäure sich bildet, eine Umlagerung stattfindet. Besonders aber hat die sogenannte Waldensche Umlagerung die Schlußfolgerungen bei Halogenderivaten unsicher gemacht. Dieselbe besteht bekanntlich darin, daß bei Verwandlungen aktiver Verbindungen, falls es sich um Halogen am asymmetrischen Kohlenstoff handelt, öfters die entgegengesetzte Antipode entsteht. So gibt z. B. l-Chlorbernsteinsäure mit Kali d-Äpfelsäure, mit Silberhydroxyd dagegen l-Äpfelsäure¹⁾; im letzteren Falle tritt Umkehrung der Konfiguration ein. Andererseits gibt l-Asparaginsäure mit salpetriger Säure l-Äpfelsäure, mit Nitrosylchlorid dagegen die der d-Äpfelsäure entsprechende l-Chlorbernsteinsäure; auch hier tritt im letzteren Falle Konfigurationswechsel auf. Die neulich von Fischer²⁾ aufgenommene Verfolgung dieses Gegenstandes führt zu der Vermutung, daß intermediäre Additionsprodukte die Umkehrung veranlassen; wie dem aber auch sei, jedenfalls erheischt die Tatsache der Umlagerung Vorsicht bei Konfigurationsbestimmung an der Hand von Halogenderivaten, auch in der Methylenreihe.

Der Beweis „für“ oder „gegen“ die obigen Entwicklungen ist möglichst mit Ausschluß von Halogenen zu führen, wie es auch Fischer in den S. 43 erwähnten Fällen mit so auffallend günstigem Resultat gelang. Für den Reaktionsmechanismus bei Addition und für die ganze Konfiguration bei einfacher, doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung auf Grund der obigen Versuche andere Auffassungen zu entwickeln, wie dies Pfeiffer tut³⁾, scheint mir noch nicht angezeigt. Nur muß bei der Konfigurationsbestimmung an Äthylenisomeren vorderhand von Beziehungen zu mehr oder weniger gesättigten Verbindungen abgesehen werden⁴⁾.

¹⁾ Berl. Ber. 29, 133 (1896); 30, 2795 und 3146 (1897); 32, 1833 und 1855 (1899). — ²⁾ Ebenda 40, 489 u. 5000 (1907). Hier wird ein aktives Trimethylbetain CH_3CHCO beschrieben, das der S. 10 angeführten Liste ein-



zugliedern ist. — ³⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 48 (1904). — ⁴⁾ Besonders die Auffassung des Hexans als Oktaeder mit C_6 im Zentrum bringt die Zusammengehörigkeit der beiden Wasserstofftriaden entsprechend H_3CCH_3 nicht zum Ausdruck.

II. Sterische Erwägungen bei den cyklischen Verbindungen.

A. Stabilität der Ringbindung.

Wenden wir schließlich die Tetraedertheorie noch von einem etwas anderen Gesichtspunkte aus an. Schon vor mehreren Jahren hat Viktor Meyer¹⁾ gelegentlich einer allgemeinen Übersicht über die wesentlichen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen auf die eigentümliche Fähigkeit des Kohlenstoffs, geschlossene, aus sechs Atomen bestehende Ketten zu bilden, hingewiesen und auf die außerordentliche Beständigkeit dieser Verbindungen aufmerksam gemacht. Angesichts der Schwierigkeit, geschlossene Ringe von beispielsweise drei Atomen zu erhalten — solche Körper waren damals überhaupt noch nicht bekannt — war dies um so bemerkenswerter. Der erwähnte Gelehrte betont mit Recht, daß eine so wesentliche Eigenschaft sich aus klaren Vorstellungen über die Struktur organischer Verbindungen von selbst zu ergeben hätte.

Diese Gelegenheit wurde von mir benutzt, um auszuführen²⁾, daß die neue Tetraedertheorie die erwähnte Eigentümlichkeit bis zu einem gewissen Grade zu erklären vermöge. Doch haben diese Betrachtungen keine weitere Beachtung gefunden und es läge kein Grund vor, diese mehr skizzenhaften Bemerkungen hier anzuführen, wenn nicht von Baeyer³⁾, Wunderlich⁴⁾ und J. Wislicenus⁵⁾, jeder von seinem eigenen Standpunkte aus, ganz analoge Ideen entwickelt hätten. Somit erscheint es geboten, hier wieder darauf zurückzukommen.

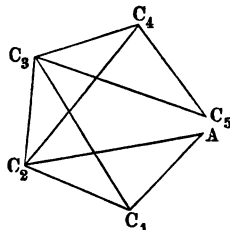
Die verschiedenen Beobachtungen, die zu analogen Überlegungen von Seiten der erwähnten Chemiker geführt haben, besitzen in der Tat ein gemeinsames Merkmal; es besteht dies darin, daß Körper, die eine Kette von mehreren Kohlenstoffatomen enthalten, bisweilen merkwürdiger Umwandlungen fähig sind, die von einer Vorliebe für Wechselwirkung zwischen entfernten

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. 186, 192 (1877). — ²⁾ Maandblad voor Natuurwetenschappen 6, 156. — ³⁾ Berl. Ber. 18, 2278 (1885). — ⁴⁾ Konfiguration organischer Moleküle, Würzburg 1886. — ⁵⁾ Abhandl. d. Königl. Sächs. Akad. d. Wiss. 1887, S. 57.

Gruppen herrühren. Um ein Beispiel anzuführen, so bildet von den Oxybuttersäuren gerade diejenige am leichtesten ein Lakton, bei der die Carboxyl- und Hydroxylgruppe scheinbar am weitesten voneinander entfernt sind, nämlich die γ -Oxybuttersäure $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Das Anhydrid entsteht also durch Wechselwirkung der beiden äußersten Gruppen unter Wasserverlust. Diese Tatsache ist allgemein: Die γ -Oxysäuren, welche drei Kohlenstoffatome zwischen Hydroxyl und Carboxyl enthalten, sind stets diejenigen, die ein besonderes Streben zur Laktonbildung aufweisen.

Unsere Theorie ist nun weit davon entfernt, in der wechselseitigen Wirkung der an die Kohlenstoffatome einer längeren Kette gebundenen Gruppen irgend eine Schwierigkeit zu erblicken; sie erkennt vielmehr darin, wenn auch keine unmittelbare Bestätigung, so doch die Andeutung einer solchen. Vergewährtigen wir uns die Gruppierung mehrerer Kohlenstoffatome gemäß unseren Anschauungen. Das erste Kohlenstoffatom C_1 wird sich, wie es Fig. 20 angibt, mit den beiden Gruppen, welche es verbindet, in den Ecken eines gleichschenkeligen Dreiecks befinden, wobei der Winkel bei A auf Grund der Tetraederdimensionen 35° beträgt. Das zweite Kohlenstoffatom C_2 , sowie auch die durch dasselbe verbundenen Gruppen C_1 und C_3 werden in vollkommen identischer Weise gelagert sein. Dasselbe gilt von einem dritten Atom C_3 , von einem vierten Atom C_4 usw. Es ist nun klar, daß die Strecken AC_2 , AC_3 , AC_4 , welche den Abstand der mit dem ersten, mit dem ersten und zweiten, mit dem ersten und dritten Atom verbundenen Gruppen darstellen, nicht beständig wachsen. Im Gegenteil, da das Verhältnis dieser Abstände ausgedrückt wird durch

Fig. 20.



$$\sin 2A : \sin 3A : \sin 4A : \sin 5A = 1 : 1,02 : 0,67 : 0,07,$$

so muß, wie es auch die Figur zeigt, eine deutliche Abnahme der in Rede stehenden Entfernungen eintreten.

Gehen wir nach dieser allgemeinen Auseinandersetzung auf die Einzelheiten über.

Zur weiteren Ausführung der Entwicklungen von Baeyers sei zunächst bemerkt, daß dieser Autor in den geschlossenen Polymethylenen eine symmetrische Anordnung der Kohlenstoffatome annimmt und den Winkel, den zwei mit einem dritten verbundene Kohlenstoffatome bilden, mit dem Winkel $C_2 C_1 A$ der Fig. 17 vergleicht. Je nachdem es sich nun um das Hexa-, Penta-, Tetra-, Tri- oder Dimethylen handelt, ist dieser Winkel 120 bzw. 106, 90, 60 und 0°, während der Winkel $C_2 C_1 A$ der Fig. 17 ungefähr 109° beträgt; die Differenz zwischen beiden stellt sich danach auf 11, bzw. 3, 19, 49 und 109°, und in dieser Differenz erblickt der Autor einen annähernden Ausdruck für die Tendenz zur Sättigung. Als Unterstützung dieser Ansicht mag die ungemein schwer zu bewirkende Sättigung der Hexa- und Tetramethylene angeführt werden, wogegen das Trimethylen sich schon mit Brom, aber noch nicht mit Bromwasserstoff verbindet; beim Dimethylen genügt bereits die Wirkung des Jods, um Sättigung herbeizuführen.

Die Benzolderivate gestatten eine ähnliche Überlegung¹⁾, die jedoch dadurch beeinträchtigt wird, daß das Problem der relativen Stellung der sechs Kohlenstoffatome in denselben noch nicht völlig gelöst ist. Nehmen wir die Hypothese Kekulé's an, bei der einfache und doppelte Bindungen miteinander abwechseln, und vergleichen mit dem Benzol jene analogen geschlossenen Ketten von fünf bis acht Kohlenstoffatomen, die auf Grund der Wertigkeit des Kohlenstoffs angenommen werden dürfen, nämlich $(CH)_4$, $(CH)_4CH_2$, $(CH)_6$, $(CH)_6CH_2$, $(CH)_8$.

Zu diesem Zwecke stellen wir die Winkelsummen, die einmal unsere Theorie verlangt, wenn zwei Kohlenstoffatome mit einem dritten verbunden sind (ungefähr 109° im Falle einer einfachen und ungefähr 125° im Falle einer doppelten Bindung) und die Winkelsummen eines geschlossenen Polyeders nebeneinander:

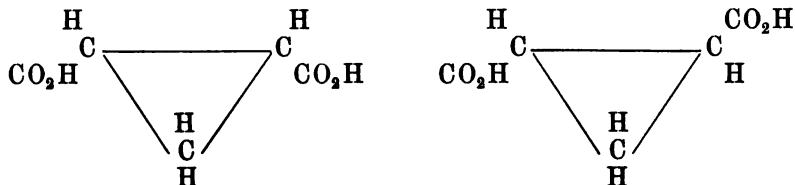
¹⁾ Wunderlich, Konfiguration organischer Moleküle; van 't Hoff, Maandblad voor Natuurwetenschappen 7, 150.

Formel	Summe der Winkel	Polyederwinkel	Differenz
$(\text{CH})_4$	$4 \cdot 125 = 500$	360	140
$(\text{CH})_4\text{CH}_2$	$4 \cdot 125 + 109 = 609$	540	69
$(\text{CH})_5$	$6 \cdot 125 = 750$	720	30
$(\text{CH})_5\text{CH}_2$	$6 \cdot 125 + 109 = 859$	900	-41
$(\text{CH})_6$	$8 \cdot 125 = 1000$	1080	-80

Man sieht, daß in der Tat beim Benzol die größte Annäherung stattfindet.

B. Konfigurationsbestimmung bei äthylenartigen cyclischen Verbindungen.

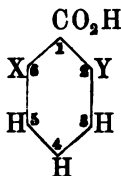
Die Unterscheidung zwischen cis- und trans-Form, welche für Malein- und Fumarsäure erörtert wurde, ist auch auf äthylenartige cyclische Verbindungen in entsprechender Weise anwendbar, falls die beiden am Kohlenstoff haftenden Gruppen Wasserstoff und Carboxyl sind, wie z. B. bei den Trimethyldicarbonsäuren:



An Hand dieser Merkmale wurde denn auch von v. Baeyer für die niedrig schmelzende, leicht ein Anhydrid gebende Säure die erste, die sogenannte cis-Konfiguration gewählt. Weiter wurde ein gutes und sicheres Merkmal hier in der An- und Abwesenheit von Symmetrie erkannt, welche für die trans-Säure Spaltbarkeit in Antipoden verlangt; dies hat sich seitdem auch experimentell bestätigt. Die cis-Form steht der Mesoweinsäure, die trans-Form der dl- oder rac.-Weinsäure nahe. Nach unserer S. 101 entwickelten Auffassung ist dies auch bei der cis-Form Maleinsäure und der trans-Form Fumarsäure der Fall.

III. Sonstige sterische Erscheinungen.

Besonders die Entdeckung seitens Viktor Meyer¹⁾, daß in Derivaten der Benzoëssäure, welche beiderseitig am Carboxyl Substituenten tragen, also in:



die Esterbildung beim Eintragen in überschüssigen, mit Salzsäure gesättigten Methylalkohol fast ausbleibt, wie in $C_6H_5CO_2HBr_2$ (1.2.6), während sie bei den Isomeren (1.2.4) fast quantitativ erfolgt, hat auf eine besondere Art von sterischen Erscheinungen die Aufmerksamkeit gelenkt. Der Gedanke lag nahe, die Ursache darin zu suchen, daß die benachbarten Gruppen X und Y das Carboxyl räumlich umschließen und nach außen absperren; derartige Erscheinungen wurden deshalb sterische Behinderungen genannt.

Der betreffende Gegenstand sei hier nur auf dem Gebiete der Ätherifikation verfolgt und sofort bemerkt, daß diese Hemmung durch Substitution der nächstliegenden Wasserstoffatome sich widerspiegelt in der vor vielen Jahren von Menschutkin entdeckten Beschleunigung durch Wasserstoffanwesenheit, wonach die tertiären Alkohole $XYZCOH$ am langsamsten Ester bilden, dann die sekundären und primären $XYHCOH$ und XH_2COH , während die Geschwindigkeit beim Methylalkohol H_3COH die größte ist. Bei den Säuren $XYZC.CO_2H$, $XYHC.CO_2H$, $XH_2C.CO_2H$ und $H_3C.CO_2H$ fand er ähnliches, während die Ameisensäure HCO_2H am schnellsten Ester bildet.

Diese beiden Endglieder sind seitdem durch eine Kette von zwischenliegenden Beobachtungen verbunden, welche auf eine genaue Geschwindigkeitsbestimmung hinzielten; Viktor Meyers Versuch hatte einen wesentlich qualitativen Charakter und Menschutkin bestimmte nur die sogenannten Anfangsgeschwindigkeiten, d. h. die nach gleicher Zeit mit Essigsäure in molekularem Verhältnis ätherifizierte Menge. Allmählich sind an Stelle dieser

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 21, 149 (1896).

annähernden Daten die sogenannten Geschwindigkeitskonstanten k getreten und außerdem wurde die Ätherifikation unter Umständen verfolgt, bei denen das Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{dC_s}{dt} = k C_s C_a$$

Geltung hat (C_s und C_a sind die verschiedenen Konzentrationen von Säure und Alkohol).

Für die Ätherifikation der Alkohole¹⁾ bei 100° mit Essigsäureanhydrid in Acetonlösung stellen sich die Konstanten, wenn man diejenige für Methylalkohol = 100 setzt, auf:

Methylalkohol, H_3COH	100
Äthylalkohol, $H_3(CH_2)COH$	48
Dimethylcarbinol, $H(CH_3)_2COH$	14
Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3COH$	0,8

Zahlen, die also entsprechend auseinander liegen, wie die Ergebnisse Meyers, bei denen es sich um nahezu vollständige und kaum merkbare Ätherifikation handelte.

Entsprechende Daten für die Ätherifikation der Säuren hat Goldschmidt²⁾ gesammelt; die Säuren wurden bei diesen Versuchen mit überschüssigem Äthylalkohol und etwas (0,1 n) Salzsäure zur Beschleunigung behandelt. Folgende Geschwindigkeitskonstanten wurden bei 25° erhalten:

Phenyllessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	0,9
Benzoessäure, $C_6H_5 \cdot CO_2H$	0,007
1.3-Methylbenzoessäure, $C_6H_4(CH_3)_2CO_2H$	0,0076
1.2-Methylbenzoessäure, $C_6H_4(CH_3)_2CO_2H$	0,0022

Die Zahlen zur Beurteilung dieser sterischen Einflüsse liegen also in aller Schärfe vor, nur ist dem Erklärungsversuch, durch räumliche Hinderung, keine quantitative Form gegeben, die eine weitere Prüfung ermöglicht. Eine andere Auffassung, welche statt dieser Raumversperrung die Durchkreuzung der Valenzrichtungen³⁾ zum Ausgang wählt, hat denselben Nachteil.

¹⁾ Menschutkin, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 610 (1882). — ²⁾ Berl. Ber. 20, 3218 (1887); Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 728 (1907); Kailan, Zentralbl. 1907, II, S. 1166 u. 1411; 1906, II, S. 777. — ³⁾ Kauffmann und Franck, Berl. Ber. 40, 3999 (1906).

Stereochemie der anderen Elemente.

(Besonders bearbeitet von Herrn Just.)

Nachdem die Vorstellungen über räumliche Anordnung der mit Kohlenstoff verbundenen Gruppen allgemein anerkannt waren und schnell in allen Teilen der organischen Chemie Anwendung gefunden hatten, ging man bald dazu über, die gleichen Prinzipien auf die Chemie der Stickstoffverbindungen zu übertragen. Aber auch hier bleibt man nicht stehen, denn wir sind ja zu der Erwartung berechtigt, bei allen drei- oder mehrwertigen Elementen Erscheinungen zu begegnen, die eine Anordnung der mit ihnen verbundenen Gruppen im Raum notwendig machen. Da die mit optischer Aktivität verbundene Isomerie den sterischen Auffassungen die sicherste Grundlage gewährt, sei dieselbe zunächst erörtert. Wenn auch die Entwicklung der Stereochemie des Stickstoffs zeitlich vorausliegt, so sollen hier doch erst diejenigen Elemente besprochen werden, die infolge ihrer Vierwertigkeit ein dem Kohlenstoff analoges Verhalten voraussehen lassen.

Erstes Kapitel.

Optische Isomerie bei den anderen Elementen.

I. Stereochemie der vierwertigen Elemente.

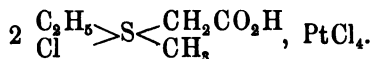
Von der großen Anzahl von Elementen, die außer dem Kohlenstoff noch in vierwertiger Form vorkommen können, sind erst wenige, nämlich Schwefel, Zinn, Selen und Silicium, von stereochemischen Gesichtspunkten aus untersucht worden.

A. Schwefel.

Seit der Entdeckung der Sulfoniumverbindungen durch Öfele (1864) beschäftigten sich zahlreiche Forscher mit der Möglichkeit, daß ein Schwefelatom mit vier verschiedenen Gruppen verbunden sei, und der sich daran knüpfenden Frage, wie in solchem Molekül die Atome im Raum angeordnet sein müssen.

Ein asymmetrisches Schwefelatom finden wir in dem von Carrara¹⁾ dargestellten Methyläthylthetinbromid $(\text{H}_5\text{C})(\text{H}_5\text{C}_2)(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{SBr}$. Pope und Peachey²⁾ versuchten, diesen Körper in seine optisch-aktiven Komponenten zu spalten; ihre ersten Versuche mißlangen. Sie brachten in wässriger Lösung den Stoff mit der äquivalenten Menge von d-kampfersulfosaurem Silber zusammen, Bromsilber wurde abfiltriert und aus der Lösung ein Stoff auskristallisiert, der sich entschieden als einheitlich erwies und dessen Analyse dem d-kampfersulfosauren Methyläthylthetin entsprach. Die wässrige Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts; es ist $[\alpha]_D = +14,2^\circ$ und $[M]_D = +52,0^\circ$. Das Ion der d-Kampfersulfosäure besitzt das Drehungsvermögen $[M]_D = +51,7^\circ$, so daß das Thetinion sich nicht an der Drehung beteiligt, also völlig ungespalten geblieben ist. Das Salz wurde jetzt noch 40 bis 50 mal aus absolutem Alkohol umkristallisiert und zeigte dann in wässriger Lösung die Drehung $[\alpha]_D = +18,6^\circ$, $[M]_D = +68,0^\circ$. Jetzt lag also das d-kampfersulfosaure d-Methyläthylthetin vor, und dem Thetinion entsprach $[M]_D = +16,3^\circ$.

Genau den gleichen Versuchsgang sehen wir bei der Darstellung des d-bromkampfersulfosauren d-Methyläthylthetins, das für die Drehung des Thetinions $[M]_D = +15,0^\circ$ ergab. Bringt man eines der beiden angeführten Salze in absolutem Alkohol mit Salzsäure und Platinchlorid zusammen, so entsteht das d-Methyläthylthetin-Platinchlorid mit der Molekularformel:



¹⁾ Gazz. chim. ital. 23, I, 493 (1893). — ²⁾ Trans. 77, 1072 (1900); Proc. 16, 12 (1900).

Es ist $[\alpha]_D = +4,6^\circ$, $[M]_D = +30,5$; dieser Wert, entsprechend der doppelten Molekularformel, steht in guter Übereinstimmung mit den obigen $+16,3^\circ$ und $+15,0^\circ$ für das Thetinradikal. Aus den angeführten Versuchen ziehen Pope und Peachey den Schluß, daß das Schwefelatom vier verschiedene Gruppen zu binden imstande ist, und daß die angelagerten Gruppen an den Ecken eines Tetraeders liegen, in dessen Zentrum der Schwefel befindlich ist. Zu bemerken ist, daß hier der einfachste Fall optischer Aktivität vorliegt. Beim Kohlenstoff ist Aktivität von Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom nicht nachgewiesen (S. 9). Wichtig ist auch, daß die Aktivität sich im Ion zeigt, sicher also eins der vier an Schwefel gebundenen Dinge abgetrennt und etwa durch eine elektrische Ladung ersetzt ist.

Weiter lehrt uns auch Smiles¹⁾ optisch-aktive Sulfinbasen kennen. Nachdem er vergebens versucht hat, Methyläthylthetin durch Strychnin und Cinchonin oder mit Hilfe von *Penicillium glaucum* zu spalten, und nachdem auch die Einwirkung der verschiedensten aktiven Säuren auf das von ihm dargestellte Methyläthylphenacylbromsulfin, $(H_3C)(H_5C_2)(CH_2COC_6H_5)SBr$, erfolglos gewesen, findet er in der α -Bromkampfersulfosäure das geeignete Mittel zur Spaltung des letztgenannten Stoffes. Er erhält das d-bromkampfersulfosaure d- und l-Methyläthylphenacylsulfin, deren wässrige Lösungen die Drehungen $[M]_D = +289^\circ$ und $[M]_D = +250^\circ$ besitzen. Unter Berücksichtigung des Wertes von $[M]_D = +270^\circ$ für das d-Bromkampfersäureion ergibt sich für das d- und l-Thetinion $[M]_D = \pm 20^\circ$.

Daß tatsächlich die zwei optischen Antipoden der Thetinbase vorliegen, ergibt sich aus den durch Zusatz von Pikrinsäure erhaltenen Pikraten:

d-Methyläthylphenacylsulfinpikrat: $[\alpha]_D = +8,1^\circ$; $[M]_D = +34,2^\circ$

l-Methyläthylphenacylsulfinpikrat: $[\alpha]_D = -9,3^\circ$; $[M]_D = -39,1^\circ$

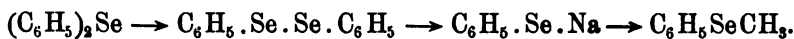
Die Darstellung dieser von Smiles gewonnenen Salze wurde später von Pope und Neville²⁾ wiederholt; diese erhielten bei

¹⁾ Trans. 77, 1174 (1900). Siehe auch Proc. 15, 240 (1899) und Trans. 77, 100 (1900). — ²⁾ Trans. 81, 1552 (1902).

allen Salzen ein wesentlich höheres Drehungsvermögen, woraus sie schließen, daß Smiles die Salze noch nicht in völlig gespaltenem Zustande vor sich gehabt hat.

B. Selen.

Die tetraëdrische Anordnung der an einem vierwertigen Selenatom angelagerten Gruppen wurde von Pope und Neville¹⁾ eingeführt. Sie stellten zuerst entsprechend dem folgenden Schema ein Alkylselenid her mit zwei verschiedenen Gruppen.



Der letzte Stoff dieser Reihe tritt dann mit Bromessigsäure zu einem Selenit zusammen,



welches bedeutend stabiler ist als das entsprechende Thetin.

Die Spaltung dieses inaktiven Körpers gelang mit Hilfe von d-bromkampfersulfosaurem Silber. Der rechte Antipode fällt als der weniger lösliche zuerst. Wegen der vollkommenen Analogie der Vorgänge mit denen beim Schwefel genügt es, die gewonnenen Stoffe und ihr Drehungsvermögen anzuführen.

d - bromkampfersulfosaures d - Phenylmethylselenetin $[\alpha]_D = +61,26^\circ$; $[M]_D = +330,8^\circ$. Nach Abzug von $+270^\circ$ bleibt für das Selenetinradikal $[M]_D = +60,8^\circ$.

d - bromkampfersulfosaures l - Phenylmethylselenetin $[\alpha]_D = +38,81^\circ$; $[M]_D = +209,6^\circ$. Damit bleibt für das Selenetinradikal $[M]_D = -60,4^\circ$.

Das d- und das l-Phenylmethylselenetinplatinchlorid geben $[\alpha]_D = +6,34^\circ$; $[M]_D = +55,0^\circ$ und $[\alpha]_D = -6,25^\circ$; $[M]_D = -54,3^\circ$.

Ein Vergleich der letzten beiden Salze mit den beiden ersten in bezug auf das Drehungsvermögen ist nicht ausführbar, da die ersten in wässriger, die anderen aber in Acetonlösung untersucht wurden.

¹⁾ Trans. 81, 1552 (1902).

C. Z i n n.

Ein asymmetrisches vierwertiges Zinnatom lernen wir wiederum durch Pope und Peachey¹⁾ kennen. Durch die folgende Reihe von Reaktionen gelangten sie zu Verbindungen vom Typus $\text{Sn X}_1 \text{X}_2 \text{X}_3 \text{X}_4$. Ausgangsprodukt bildet das Trimethylzinnjodid.

1. $2 \text{ Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2 \text{ Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{ZnJ}_2$.
2. $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{J}_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} + \text{CH}_3\text{J}$.
3. $2 \text{ Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} + \text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 = 2 \text{ Sn}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7) + \text{ZnJ}_2$.
4. $\text{Sn}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7) + \text{J}_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{J} + \text{CH}_3\text{J}$.

Das Produkt der vierten Reaktion, das Methyläthyl-n-propylzinnjodid, ein inaktiver Stoff, läßt sich durch d-kampfersulfosaures Silber spalten. Der ausfallende rechte Antipode zeigt in wässriger verdünnter Lösung das Drehungsvermögen $[\text{M}]_D = +95^\circ$, so daß für das Zinnradikal $[\text{M}]_D = +45^\circ$ übrig bleibt.

Auffällig und neu aber ist folgende beim Schwefel und Selen nicht beobachtete Erscheinung. Fällt das Kampfersulfosalz des rechten Antipoden teilweise aus, so müßte sich das des linken in der Lösung anreichern. Allein dies ist nicht der Fall, sondern es racemisiert sich. Beim weiteren Einengen der Lösung fällt weiter rechtes Salz aus, die Racemisierung des linken geht in gleichem Schritt weiter, bis schließlich, wenn alles Wasser verdampft ist, der ganze Stoff sich in die rechte Modifikation verwandelt hat. Diese äußerst eigentümliche Autoracemisation tritt in gleicher Weise auf, wenn das Salz der d-Kampfersulfosäure durch das der d- α -Bromkampfersulfosäure ersetzt wird. Dabei wird für $[\text{M}]_D$ beim Zinnradikal $+48^\circ$ gefunden, in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert $+45^\circ$.

Ein Beweis für jene allmählich fortschreitende Racemisierung, die wohl durch die Annahme einer sehr großen intramolekularen Beweglichkeit der asymmetrischen Zinnverbindung verständlich wird, liegt in folgendem. Wenn mit Hilfe der Racemisierung des linken Antipodensalzes das ganze vorhandene Zinnsalz in das

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 16, 42 (1900) und 16, 116 (1900).

rechte Antipodensalz übergeht, so müssen sich Bedingungen herstellen lassen, unter denen der gleiche Prozeß rückwärts verläuft, unter denen also das rechte Antipodensalz in Halbracemat übergeht. Eine einprozentige kalte wässrige Lösung des rechten Salzes zeigt $[M]_D = +318^\circ$. Sie wird in ein Rohr eingeschlossen und auf dem Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten ergibt sich das Drehvermögen zu $[M]_D = +273^\circ$; $+270^\circ$ ist der Wert für den asymmetrischen organischen Teil, das Drehvermögen des Zinnradikals ist also fast völlig verschwunden. Durch Eindampfen der Lösung und Aufnehmen mit Wasser gelangt man wieder zu $[M]_D = +315^\circ$. Außerdem findet man, daß durch Zusatz von Jodkali das Methyläthylpropylzinnjodid rechtsdrehend ausfällt, wenn der Zusatz vor dem Erhitzen stattfindet, inaktiv dagegen, wenn nach dem Erhitzen gefällt wird.

D. Silicium.

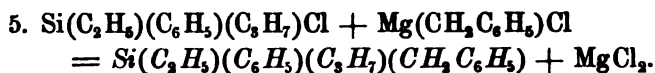
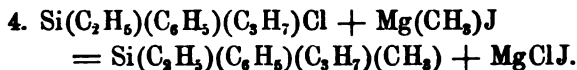
Das Silicium hat allen Versuchen, eine optisch-aktive Verbindung herzustellen, lange Zeit hartnäckigen Widerstand geleistet. Vor fast zehn Jahren stellte sich Kipping¹⁾ diese Aufgabe und begann mit der Darstellung organischer Siliciumderivate. Bereits in seiner ersten ausführlichen Mitteilung²⁾ mit Lloyd berichtet er über Verbindungen, von denen einige aus dem mit vier verschiedenen Radikalen verbundenen Siliciumatom bestehen, doch sind diese Körper wegen ihrer großen Instabilität zu einer Spaltung in optische Antipoden ungeeignet. Der Weg, den dann Kipping verfolgt hat, ist in kurzen Zügen der folgende.

Aus Siliciumtetrachlorid und organischen Magnesiumverbindungen wurde entsprechend den Gleichungen 1 bis 3 das Äthylphenylpropylsilicylchlorid gewonnen³⁾.

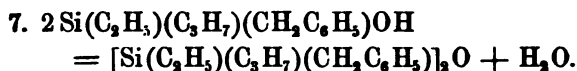
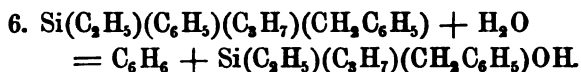
1. $\text{SiCl}_4 + \text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Br} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3 + \text{MgClBr}$.
2. $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3 + \text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2 + \text{MgClBr}$.
3. $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2 + \text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Br} = \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl} + \text{MgClBr}$.

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 15, 174 (1899). — ²⁾ Trans. Chem. Soc. 79, 449 (1901). — ³⁾ Proc. Chem. Soc. 20, 15 (1904). Trans. Chem. Soc. 91, 209 (1907). Siehe auch Dilthey, Ber. 37, 1139 (1904) u. 38, 4132 (1905).

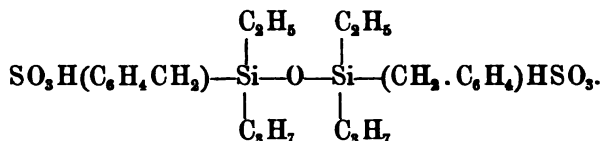
Dies Endprodukt durch optisch-aktive organische Säuren oder Basen zu spalten, gelang nicht; es wurde nun auf folgende Weise auch noch das Cl entfernt:



Mit dem Endprodukt von 5. wurde weitergearbeitet. Bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure fand zuerst hydrolytische Spaltung in Silicol- und Silicyloxyd statt, wobei der Angriff immer am Phenyl, nie am Benzyl erfolgte.



Aus dem Silicyloxyd wurde dann durch längere Behandlung mit Schwefelsäure bei 100° ein Produkt gewonnen, dem vermutlich folgende Formel zukommt:



Bemerkenswert ist, daß hier ein Stoff mit zwei gleichen asymmetrischen Siliciumatomen vorliegt. Wir können also neben zwei optischen Isomeren eine inaktive Form und ein Racemat erwarten. Das letztere hat Kipping isoliert und nach vielen vergeblichen Versuchen schließlich durch d-Methylhydrindamin¹⁾ gespalten. Aus der Lösung des Methylhydrindaminsalzes gewinnt man zwei Stoffe, die sich im Schmelzpunkt und verschiedenen anderen Eigenschaften stark voneinander unterscheiden, deren Drehungsvermögen aber nahezu gleich ist und fast völlig dem Methylhydrindamin zukommt. Beim Übergang zu den l-Menthylaminsalzen rücken auch die Schmelzpunkte einander sehr nahe.

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 23, 9 (1907). Journ. Chem. Soc. 91, 209 (1907).

Daß trotz des geringen Drehungsvermögens und der Ähnlichkeit der Stoffe die beiden optischen Antipoden vorliegen, konnte Kipping dadurch zeigen, daß die in beiden enthaltenen Säuren sich sehr verschieden gegen das l-Methylhydrindamin verhalten. Auch gelang eine Bestimmung des Drehvermögens der Antipoden, nachdem durch Erhitzen in Gegenwart von Natriumcarbonat die d-Methylhydrindaminbase verflüchtigt wurde. Eingehende neuere Untersuchungen¹⁾ zeigen, daß es sich bei den gewonnenen Antipoden in der Tat um Stoffe von der oben gegebenen Konstitution handelt. Das Drehungsvermögen der Natriumsalze wurde zu

$$[\alpha]_D = \pm 5,8^\circ$$

bestimmt.

II. Optische Isomerie beim fünfwertigen Stickstoff.

Eine Übertragung der räumlichen Vorstellungen von den Kohlenstoffverbindungen auf diejenigen des Stickstoffs wurde bereits vor langer Zeit angestrebt. Wenn trotzdem sich die Stereochemie des Stickstoffs erst in allerletzter Zeit zu einem übersichtlichen und abgerundeten System ausgebildet hat, so liegt dies mit daran, daß infolge der verschiedenen Valenz und des Auftretens des Stickstoffs in zwei Wertigkeitsformen die Verhältnisse beim Stickstoff denen beim Kohlenstoff nicht ganz analog sind.

Das ganz kürzlich erschienene Buch von Wedekind²⁾ gibt eine ausführliche Darstellung der Entwicklung der theoretischen und experimentellen Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs und eine vollständige Zusammenfassung des heute vorliegenden Materials. Die Hauptfragen, die uns in dieser Entwicklungsgeschichte immer wieder entgegnetreten, sind die folgenden:

1. Existieren beim Stickstoff inaktive Stereoisomere, dadurch entstanden, daß die Reihenfolge, in der bestimmte Gruppen in ein Molekül eingeführt werden, und damit die Plätze, welche sie einnehmen, verschieden sind?

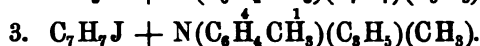
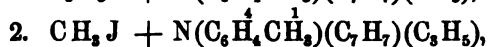
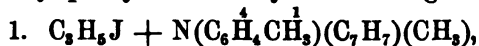
¹⁾ Kipping, Proc. Chem. Soc. 24, 12, 25 u. 47 (1908); Journ. Chem. Soc. 93, 457 (1908). — ²⁾ Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs. Leipzig 1907.

2. Ist beim Stickstoff optische Aktivität möglich, und welche Bedingungen müssen dazu erfüllt sein?

3. Sind die fünf Valenzen des Stickstoffs alle derselben Art oder müssen wir zwischen Haupt- und Nebervalenzen unterscheiden?

4. Wie soll man sich die räumliche Anordnung der Stickstoffmolekel denken?

Die ersten beiden Fragen sind experimentell zu lösen. Was Nr. 1 anbelangt, so lag in der Literatur¹⁾ eine Reihe von Beobachtungen vor, nach denen man verschiedene Produkte erhalten sollte, je nach der Reihenfolge, in der die Radikale eingeführt wurden. Um diesen Punkt zu klären, wurde eine sehr große Anzahl quartärer Ammoniumsalze auf das Bestehen solcher Isomeren untersucht, indem man die Stoffe auf die verschiedensten Arten herstellte. So gewannen z. B. Wedekind und Oberheide²⁾ das Benzylallylmethyl-p-tolylammoniumjodid auf folgende drei Arten:



Die gewonnenen Produkte waren identisch, und zu demselben Resultat kamen Wedekind und andere bei allen analogen Untersuchungen. Danach ist der von Wedekind gezogene allgemeine Schluß berechtigt, daß ein derartiges Isomerieprinzip, welches inaktive Stereomere verlangt und das wir ja auch beim Kohlenstoff nicht kennen, bei den Stickstoffverbindungen nicht wirksam sein kann. Auch zeigte es sich, daß jene früher beobachteten Fälle einer scheinbaren derartigen Isomerie durch Dimorphismus zu erklären waren.

Die zweite Frage, nach der möglichen optischen Aktivität bei Derivaten des fünfwertigen Stickstoffs, ist dahin entschieden, daß, falls im Ammonium vier verschiedene Substituenten eingetreten sind, aber auch nur dann Spaltung in Antipoden möglich ist. Es wird in diesem Falle jetzt von asymmetrischem Stickstoff ge-

¹⁾ Schrywer u. Collie, Chem. News 63, 174 (1891). Le Bel, Compt. rend. 110, 145 (1890); 116, 513 (1893). — ²⁾ Ber. 37, 2712 (1904).

sprochen. Die erste asymmetrische Ammoniumverbindung war 1850 von A. W. Hofmann¹⁾ dargestellt worden. Die erste Beobachtung optischer Aktivität beim asymmetrischen Stickstoff wurde 1891 von Le Bel²⁾ gemacht; es gelang ihm nämlich, durch Pilzkulturen das Isobutylpropyl-äthyl-methyl-ammoniumchlorid zu aktivieren. Die Erscheinung wurde indes angezweifelt, da Marckwald³⁾ und v. Droste-Hülshoff bei sorgfältiger Wiederholung der Versuche Le Bel's keine Aktivität nachweisen konnten. Auch Le Bel⁴⁾ stellte neue Versuche an, die seine frühere Ansicht bestätigten; dabei konnte er bei Gleichheit zweier Radikale niemals zu aktiven Produkten gelangen. Wenn die spätere Entwicklung es wahrscheinlich macht, daß Le Bel in der Tat damals aktive Produkte in Händen hatte, die allerdings infolge der großen Tendenz der asymmetrischen Stickstoffverbindungen zur Autoracemisation nur vorübergehend Aktivität besaßen, so lag damals doch über der ganzen Frage noch eine große Unsicherheit; waren doch auch weitere Versuche von Marckwald und v. Droste-Hülshoff⁵⁾, die Base von Le Bel mittels Weinsäure, Kampfersäure oder Mandelsäure zu spalten, und solche von Wedekind⁶⁾ über die Aktivierung des α -Benzylphenylallylmethylammoniumhydroxyls erfolglos geblieben.

Da gelang es Pope⁷⁾ und seinen Schülern, jeden Zweifel zu zerstreuen. Den Grund für das Mißlingen der oben angeführten Versuche sah Pope darin, daß die Tetraalkylammoniumsalze durch Wasser sehr leicht zu tertiären Basen und Alkohol zersetzt werden. Er verwendete deshalb möglichst hydroxylfreies Lösungsmittel. Indem er sorgfältig gereinigtes α -Benzylphenylallylmethylammoniumjodid mit der molekularen Menge des anhydriischen Silber-salzes der α -Kampfersulfosäure in einer Mischung gleicher Teile Aceton und Äthylacetat unter Hinzufügung nur weniger Tropfen Wasser löste, auf dem Wasserbade etwa eine Stunde erhitzte und nach dem Abfiltrieren des gebildeten Jodsilbers das Lösungs-

¹⁾ Ann. d. Chem. 79, 14 (1850). — ²⁾ Compt. rend. 112, 724 (1891). — ³⁾ Ber. 32, 560 (1899). — ⁴⁾ Compt. rend. 129, 548 (1899); 112, 726. — ⁵⁾ Ber. 32, 560 (1899). — ⁶⁾ Ebenda 32, 517 (1899). — ⁷⁾ Trans. Chem. Soc. 75, 1127 (1899); 79, 828 (1901).

mittel wegdampte, erhielt er eine Mischung des rechten und linken α -Benzylphenylallylmethylammoniumsalzes der d-Kampfersulfosäure. Bei fraktionierter Kristallisation aus siedendem Aceton schied sich das rechte Salz aus, während das linke aus der Mutterlauge gewonnen werden konnte. Pope und Harvey¹⁾ änderten später die Darstellungsweise noch etwas ab und bestimmten genau das Rotationsvermögen.

Das rechte Salz der d-Kampfersulfosäure zeigt in wässriger Lösung $[\alpha]_D = +46,5^\circ$; $[M]_D = +218,1^\circ$. Nach Abzug von $+51,7^\circ$ für das Ion der d-Kampfersulfosäure bleibt für das α -Benzylphenylallylmethylammonium $[M]_D = +166,4^\circ$. Das linke Salz gibt $[\alpha]_D = -45,0^\circ$; $[M]_D = -210,8^\circ$. Danach ist der Wert für das Ion $[M]_D = -159^\circ$.

Weiter wurden von Pope und Harvey das rechte und linke Jodid, das rechte und linke Bromid, das rechte Nitrat, das rechte Platinchlorid und das rechte und linke Mercurijodid der gleichen Base dargestellt und deren Drehungsvermögen bestimmt. Bei den Platinchlorid- und merkwürdigerweise auch bei den Mercurijodidsalzen bleibt das Drehungsvermögen bestehen (siehe die entsprechenden Verhältnisse beim Schwefel und Selen), so daß in diesen Verbindungen der Stickstoff keinesfalls siebenwertig angenommen werden kann. Die Spaltung der von Pope untersuchten Base hat Wedekind²⁾ später wiederholt und bestätigt; dagegen gelang es ihm nicht, das p-Tolylbenzylallylmethylammonium und das p-Tolyäthylallylmethylammonium zu aktivieren. In den letzten Jahren wurde dann die Spaltung einer ganzen Reihe quartärer Ammoniumbasen durchgeführt³⁾, deren Drehungsvermögen Wedekind in folgender Tabelle⁴⁾ zusammengestellt hat. Die immer wieder versuchte Spaltung bei Gleichheit zweier Radikale mißlang stets, so daß eine solche wohl als ausgeschlossen betrachtet werden kann.

¹⁾ Trans. Chem. Soc. 75, 1127 (1899); 79, 828 (1901). — ²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 235 (1903). — ³⁾ Siehe den experimentellen Teil des zitierten Buches von Wedekind, in dem seine eigenen Resultate zusammengestellt sind; ferner die Arbeiten von Jones, Trans. Chem. Soc. 83, 1419 (1903); 85, 223 (1904) u. Thomas u. Jones, Ebenda 89, 280 (1906). — ⁴⁾ Diese Tabelle ist dem Buch von Wedekind entnommen und auf Grund von dessen neuesten Resultaten ergänzt.

Tabelle.
Phenyl-methyl-benzyl-Reihe

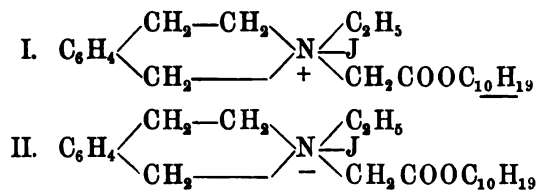
<i>R</i>	$[M]_D$ des Ions Grad	$[\alpha]_D$ des Jodids in CHCl_3 Grad	$[M]_D$ des Jodids in CHCl_3 Grad
C_2H_5	65	56,5	189,2
$n\text{C}_3\text{H}_7$	299 (285)	102,0	374,0
$i\text{C}_3\text{H}_7$	398	138,2	507,0
$n\text{C}_4\text{H}_9$	254	90,6	346,0
$i\text{C}_4\text{H}_9$	323 (279)	78,3	298,0
$i\text{C}_5\text{H}_{11}$	287	100,0	395,0
C_6H_5	167	55,2	201,5
Phenyl-methyl-allyl-Reihe			
C_2H_5	16,0	—	—
$n\text{C}_3\text{H}_7$	106,5	—	—
$i\text{C}_3\text{H}_7$	102,6	—	96
$i\text{C}_4\text{H}_9$	55,0	—	78
$i\text{C}_5\text{H}_{11}$	18,0	—	—
p-Phenetyl-methyl-benzyl-allyl-ammonium			
	11,1	1,63	6,65

In Analogie mit Körpern, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, hat Jones¹⁾ solche mit einem asymmetrischen Kohlenstoff- und einem asymmetrischen Stickstoffatom dargestellt. Er brachte Methyl-1-amylnilin mit Allyl- oder Benzyljodid zusammen und erhielt dabei ungleiche Mengen zweier isomerer Salze. Dieselben zeigten, allerdings nicht sehr große, Löslichkeitsunterschiede und ließen sich unter Zuhilfenahme der d- oder l-Kampfersulfonate trennen. In gleicher Weise gelang es gleichzeitig Scholtz²⁾ durch Addition von Halogenalkyl an tertiäre Coniinbasen, Scholtz und Pawlicki³⁾ durch Anlagerung an tertiäre Conhydrine Stereoisomere mit verschiedenen Eigenschaften zu erhalten, falls am Stickstoff keine gleichen Gruppen gebunden waren.

¹⁾ Proc. Cambridge Philos. Soc. 12, 466 (1904). — ²⁾ Ber. 37, 3627 (1904) und 38, 595 (1905). — ³⁾ Ebenda 38, 1289 (1905).

Die Aktivierung zyklischer, einwertiger ¹⁾, asymmetrischer Ammoniumsalze gelang zuerst E. und O. Wedekind ²⁾. Dieselben konnten das d-Methyl-allyl-tetrahydrochinoliniumjodid herstellen und dessen Drehung, welche infolge ungeheurer schneller Autoracemisation sehr schnell verschwindet, vorübergehend messen. Nachdem dann auch Buckney ³⁾ die Herstellung optisch-aktiver Tetrahydrochinoliniumverbindungen gelungen, teilten E. und O. Wedekind ⁴⁾ eingehende Versuche auf diesem Gebiete mit, bei denen wiederum die außerordentliche Tendenz zu Autoracemisation und die sehr hohen Drehungswerte ins Auge fallen. Die letzteren sind vermutlich veranlaßt durch die Kombination der großen Drehung bei asymmetrischen Stickstoffderivaten und bei Ringbindung.

Mit dem Problem der asymmetrischen Synthese beschäftigten sich in allerletzter Zeit E. und O. Wedekind ⁵⁾. Die einfachste Aufgabe, durch Synthese in einem aktiven Lösungsmittel aktive Formen asymmetrischer Stickstoffverbindungen herzustellen, konnte beim Stickstoff, ebenso wie beim Kohlenstoff, bisher nicht gelöst werden. Dagegen wurde ein neuer Fall asymmetrischer Stickstoffisomerie gefunden, indem man ein kohlenstoffaktives Halogenalkyl vorübergehend an eine inaktive Tertiärbase anlagert; nach Entfernung des aktiven Kohlenstoffteils behält man dann zwei entgegengesetzt optisch-aktive Stoffe, die ihre Aktivität allein dem asymmetrischen Stickstoff verdanken. Dementsprechend erhielten E. und O. Wedekind durch Anlagern von Jodessigsäure-l-Menthylester an N-Äthyl-tetrahydroisochinolin zwei den folgenden Symbolen entsprechende Stereoisomere:



¹⁾ Das Äthylen-dikaironium, eine zweisäurige Base, wurde von E. Wedekind und John aktiviert. Ber. 38, 1838 (1905). — ²⁾ Siehe das zitierte Buch von Wedekind. — ³⁾ Proc. Cambridge Philos. Soc. 14, 177 (1907). — ⁴⁾ Ber. 40, 4450 (1907). — ⁵⁾ Ebenda 41, 456 (1908).

Aus diesen Verbindungen ließ sich durch das sonst gebräuchliche Mittel der Verseifung mit Säuren oder Alkalien der aktive Stickstoffkomplex nicht herauslösen. Dagegen führte eine Behandlung mit Silberoxyd zum Ziel, wobei man unter Mentholabspaltung direkt die stickstoffaktiven Betaïne erhält.

Was jetzt die Konstitution und Konfiguration der in Rede stehenden Stickstoffverbindungen anbelangt, so ist von den beiden Möglichkeiten, daß dieselben molekulare Verbindungen, im Sinne:



oder Verbindungen eines pentavalenten Stickstoffs:

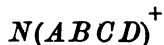


sind, wohl erstere nicht aufrecht zu erhalten. Die Reihenfolge der Einführung der Gruppen *A* bis *E* würde in diesem Falle Isomere ergeben, die tatsächlich nicht vorhanden sind.

Dann aber ist man auch zur Annahme genötigt, daß die fünf Valenzen im pentavalenten Stickstoff nicht unter sich gleich sind, da sich nur Derivate erhalten lassen, in denen vier Gruppen, etwa *A* bis *D*, einen mehr positiven Charakter haben, wie Methyl, Äthyl usw.; während die fünfte *E* einen negativen Charakter besitzt, etwa Halogen, Säurerest oder Hydroxyl, was folgenderweise zum Ausdruck kommt:



Die Tatsache, daß die Konfiguration des Ammoniums:

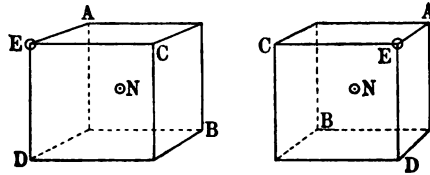


derjenigen des Kohlenstoffs mit vier daran gebundenen Gruppen insoweit entspricht, daß nur Antipodencharakter auftritt, falls sämtliche Gruppen, sei es in Ammonium, sei es am Kohlenstoff, verschieden sind, führt zur Auffassung, daß die negative Gruppe *E* bei der Konfigurationsbestimmung des Ganzen nur eine untergeordnete Rolle spielt. Auch steht dies im Einklang mit der Tatsache, daß diese Gruppe, sei es ein Halogen, Säurerest oder Hydroxyl, viel loser gebunden und der elektrolytischen Abspaltung fähig ist. Es wäre also zu schließen, daß die Gruppen *A* bis *D* tetraedrisch um den Stickstoff gruppiert sind; Verschiedenheit der Gruppen führt dann zu den zwei Isomeren; die fünfte

Gruppe paßt sich dann an und erhält in beiden Fällen eine entsprechende Stellung.

Auch der früher vorgeschlagene Kubus ¹⁾ kann diese Verhältnisse zum Ausdruck bringen, indem die vier Gruppen *A* bis *D* in gleichwertiger Stellung einander diagonal gegenüber liegen

Fig. 21.



(an den Endpunkten eines Tetraeders), während die fünfte *E* irgend eine jetzt ungleichwertige Stellung einnimmt. Die beiden Figuren sind offenbar enantiomorphe Spiegelbilder.

¹⁾ van 't Hoff, Ansichten über organische Chemie, I, S. 41.

Zweites Kapitel.

Die Stereochemie anderer Elemente ohne optische Isomerie.

Wie beim Kohlenstoff der Einblick in sterische Verhältnisse erschwert wird, sobald nicht die optische Isomerie eine Andeutung gibt, und wie dadurch die isomeren Äthylenderivate hinter den Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff zurückstanden, so ist auch die Sachlage bei sonstigen Isomerien ohne Antipodencharakter weniger geklärt. Hierzu gehören diejenigen beim dreiwertigen Stickstoff und bei den komplexen Metallderivaten, von denen erstere durch ihre Beziehung zu den Äthylenderivaten den Erklärungsversuchen noch am leichtesten zugänglich sind.

I. Dreiwertiger Stickstoff.

A. Dreiwertiger Stickstoff ohne Doppelbindung.

Bei den Derivaten des dreiwertigen Stickstoffs haben absichtliche Spaltversuche auch dort, wo die am Stickstoff gebundenen Atome oder Atomgruppen alle verschieden sind, also im allgemeinen bei:

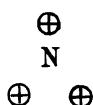


ein negatives Resultat ergeben. Kraft¹⁾ und Behrend führten dieselben bei Äthyltoluol $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_7$, p - Tolyldiazin, Hydroxylaminbasen (NHROH) durch. Auch in der Natur wurden keine aktiven Verbindungen aufgefunden, deren Aktivität der obigen Gruppierung zugeschrieben werden müßte. Als Bei-

¹⁾ Berl. Ber. 23, 2780 (1890).

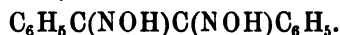
spiel hierfür kann die Harnsäure dienen. Wahrscheinlich liegen also im gegebenen Falle die drei Gruppen X, Y und Z mit dem Stickstoff in einer Ebene.

Zu demselben Schluß führt auch die S. 4 erwähnte Betrachtung über die Lage der elektrischen Atome um das stoffliche Atom bei den Ionen; stoßen erstere drei sich als gleichnamig ab, dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional, und werden sie vom Stickstoffatom elastisch, der Entfernung proportional angezogen, so entspricht der Gleichgewichtslage ein Symbol in der Ebene;

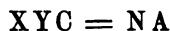


B. Dreiwertiger Stickstoff, doppelt an Kohlenstoff gebunden.

Die erste auffallende Isomerie bei Derivaten des dreiwertigen Stickstoffs, welche auf stereochemische Verhältnisse hinwies, war die beim Benzildioxim¹⁾:



Als bald häuften sich die entsprechenden Erscheinungen und es konnte die allgemeine Regel aufgestellt werden, daß bei Verbindungen des Typus:



zwei Isomere auftreten, deren gegenseitiges Verhalten der Erscheinung beim doppeltgebundenen Kohlenstoff, etwa der Isomerie von Fumar- und Maleinsäure entspricht.

Die Oxime boten als bald auf diesem Gebiete eine stattliche Reihe von Beispielen. Sie entsprechen bekanntlich der obigen Formel für den Fall, daß A eine Hydroxylgruppe bedeutet:

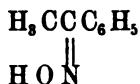


und werden in die zwei Unterabteilungen der Aldoxime und Ketoxime getrennt, je nachdem sie mit Aldehyden oder Ketonen im Zusammenhang stehen, aus welchen sie sich mit Hydroxyl-

¹⁾ Goldschmidt, Berl. Ber. 16, 2176 (1883).

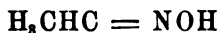
amin erhalten lassen. Im ersten Falle ist offenbar Y ein Wasserstoffatom.

Dabei beobachtet man, daß nur diejenigen Oxime in zwei isomeren Formen auftreten, bei denen die beiden an Kohlenstoff gebundenen Gruppen X und Y zwar verschieden aber gleichartig sind (H , CH_3 , C_2H_5 usw. oder verschiedene Benzolreste), während z. B. ein Stoff von der Zusammensetzung



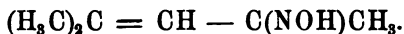
nur in einer Form vorkommt, da hier die OH-Gruppe zu stark nach der einen Seite hingezogen wird. Die gleiche Erscheinung, die vermutlich auf dieselbe Weise zu erklären ist, findet man bei den Trithiomethylenderivaten¹⁾.

Da diese Isomerieerscheinung allgemein anerkannt ist, wird es genügen, einige einfache Beispiele anzuführen. Bei den Aldoximen ist der einfachste Fall:

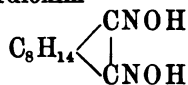


im Äth- oder Acetaldoxim verwirklicht²⁾.

Bei den Ketoximen dürfte das einfachste Beispiel das Mesityloxim sein:



Die Dioxime. Bei Verdoppelung der Zahl eigentümlicher Kohlenstoff-Stickstoffbindungen, welche die Isomerie der Oxime veranlaßt, wird die Anzahl der Isomeren wie erwartet vier, die sich auch beim Kampferdioxim

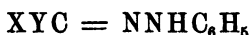


erhalten ließen³⁾.

Wird die Formel symmetrisch, wie beim Benzildioxim, $C_6H_5C(NOHC)(NOHC)C_6H_5$, so fällt die Zahl der Isomeren auf drei zurück.

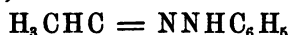
¹⁾ Wörner, Berl. Ber. 29, 139 (1896). — ²⁾ Franchimont, Ann. des Trav. chim. 10, 236; Dunstan u. Dezmund, Journ. chem. Soc. 61, I, 470 (1892). — ³⁾ Kehrman, Berl. Ber. 26, 243 (1893). Angelico, Atti R. Accad. Lincei Roma 9, 11, 47 (1900).

Die Hydrazone¹⁾. Wie sich die Oxime aus Körpern, welche eine Carbonylgruppe CO enthalten, durch Hydroxylamin H_2NOH darstellen lassen, so entstehen aus ersteren mit Phenylhydrazin $H_2NNHC_6H_5$ die Hydrazone, denen also das Symbol:



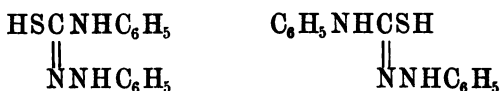
entspricht.

Auch hier steht die Tatsache der mit Verschiedenheit in X und Y zusammenhängenden Isomerie so fest, daß die Erwähnung eines Beispiels genügen möge. Der einfachst denkbare Fall hat sich im Äthydrazon²⁾:



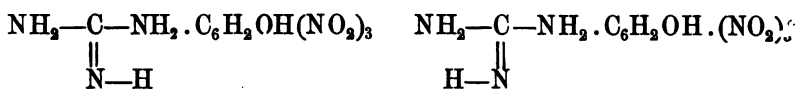
verwirklicht.

Thiosemicarbazide. Auch die von W. Marckwald aufgefundene Isomerie der Thiosemicarbazide³⁾ ist hier zu nennen. So entsprechen z. B. die beiden als Anti- und Syndiphenylthiosemicarbazid bezeichneten Verbindungen den Symbolen:

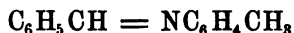


Von Busch und Holzmann⁴⁾, sowie von Busch und Frey⁴⁾ werden diese Verbindungen nicht als stereoisomer, sondern als strukturisomer aufgefaßt.

Guanidin. Ähnliche Verhältnisse scheinen vorzuliegen, wenn v. Cordier⁵⁾ das Guanidinpikrat in zwei Formen erhält, die sich in folgender Weise darstellen lassen:



Anile und Chlorimide. Der Vollständigkeit halber sei auch die der obigen entsprechende Isomerie bei Benzyliden-p-toluidin⁶⁾:



¹⁾ Siehe auch die Zusammenstellung bei Lockemann und Liesche, Lieb. Ann. 342, 14 (1905). — ²⁾ Fischer, Berl. Ber. 29, 793 (1896). — ³⁾ Ebenda 25, 3098 (1892); 32, 1084 (1899); ferner Illgen, Inaug.-Diss., Berlin 1894; Biermann, Inaug.-Diss., Berlin 1894; Grosch, Inaug.-Diss., Berlin 1898. — ⁴⁾ Berl. Ber. 34, 320 (1901); 36, 1362 (1903). — ⁵⁾ Wiener Ber. 115, IIb, 497 (1906). — ⁶⁾ Hantzsch u. Schwab, Berl. Ber. 34, 822 (1901).

und beim Chlorimid des Methyl-m-nitrobenzoats¹⁾:



angeführt, besonders weil letzteres dem einzigen Fall entspricht, in dem am Stickstoff nur ein Atom gebunden ist.

Die von v. Miller und Plöchl²⁾ als stereomere dimolekulare Anile angesprochenen Äthylidenaniline scheinen nach eingehenden Versuchen von Eibner³⁾ nicht die ihnen anfangs zugeschriebene Konstitution zu besitzen, so daß ihre Isomerie nicht durch eine C=N-Bindung bedingt wäre.

Karbodiimide. Während die verschiedenen Modifikationen des zuerst von Weith⁴⁾ dargestellten Karbodiphenylimids $\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ von Schall⁵⁾ als Stereomere angesprochen wurden, gelang v. Miller und Plöchl⁶⁾ der Nachweis, daß es sich hier nicht um stereomere, sondern um polymere Formen handelt.

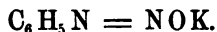
Auch die Isomerie bei Stickstoffringbindung (dreiwertigem asymm. Stickstoff, Piperidinderivaten, Methylharnsäure usw.) ist so wenig geklärt, daß die Tatsachen zur Bildung einer Grundauffassung kaum geeignet erscheinen.

C. Dreiwertiger Stickstoff doppelt an Stickstoff gebunden.

Eine zweite Gruppe von den obigen in mancher Hinsicht entsprechenden Isomerieerscheinungen bieten die Diazokörper, mit der charakteristischen Doppelbindung von Stickstoff an Stickstoff:



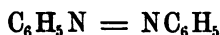
Als erster Fall auf diesem Gebiet wurde die Isomerie am Diazobenzolkalium von Schwab und Schmidt⁷⁾ entdeckt:



Bei den seither gefundenen ziemlich zahlreichen analogen Fällen war immer das an Stickstoff gebundene Gruppenpaar, X

¹⁾ Stieglitz u. Earle, Amer. Chem. Journ. 30, 399. — ²⁾ Berl. Ber. 27, 1296 (1894). — ³⁾ Ebenda 29, 2730, 2977 (1896); 33, 3460 (1900); Lieb. Ann. 318, 58 (1901); 329, 210 (1903). — ⁴⁾ Berl. Ber. 7, 1306 (1874). — ⁵⁾ Ebenda 25, 2880 (1892); 26, 3064 (1893); Zeitschr. phys. Chem. 12, 145 (1893). — ⁶⁾ Berl. Ber. 28, 1004 (1895). — ⁷⁾ Ebenda 27, 517, (1894).

und Y, verschieden. Beim Diazobenzol z. B.:

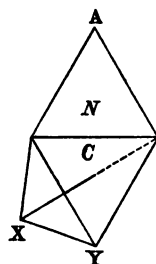


ist keine Isomerie konstatiert.

D. Konfiguration der Isomeren mit doppelt gebundenem, dreiwertigem Stickstoff.

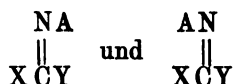
Bei Beurteilung der Konfiguration der Verbindungen mit doppelt gebundenem Stickstoff drängt sich die Analogie mit der Doppelkohlenstoffbindung auf (S. 65). Eine solche Analogie spricht sich auch in der kürzlich von Ciusa¹⁾ gemachten Beobachtung aus, daß das Licht bei Diazokörpern in gleicher Weise wie bei Stoffen mit Doppelbindung $\text{C}=\text{N}$ oder $\text{C}=\text{C}$ den Übergang der labilen in die stabile Form veranlaßt. Für die Gruppe der Stoffe mit einer Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff ergibt sich die Konfiguration durch Kombination der beiden Auffassungen, daß vom Kohlenstoff vier richtende, möglichst weit auseinandergehende, also den Tetraedereckpunkten zugerichtete Kräfte ausgehen, und ebenso vom Stickstoff drei Kräfte, die in einer Ebene den Eckpunkten eines Dreiecks zugerichtet sind. Man kommt dadurch zu einer der nebenstehenden Fig. 22 entsprechenden schematischen Vorstellung. Das Wesentliche derselben besteht darin, daß, wie bei den Äthylenderivaten, eine Anordnung von sämtlichen Teilen, also von A, N, C, X und Y in einer Ebene zu erwarten ist. Ebenso wie bei der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung findet auch hier nur bei Verschiedenheit der an Kohlenstoff gebundenen Gruppen X und Y Isomerie statt. Unter dem Einfluß der anziehenden Kräfte, ausgehend von X und Y, scheint das in A gebundene Radikal entweder sich mehr in der Nähe von Y oder von X in einer Gleichgewichtslage befinden zu können, von denen jedoch

Fig. 22.

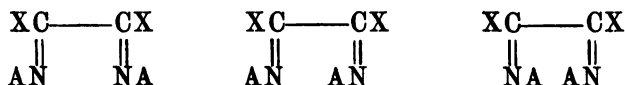


¹⁾ Accademia d. Lincoi 15 (2), 136 (1906). Auch die von Bruni bei festen Lösungen (Sammlung chem.-techn. Vorträge, Bd. VI, 1901) gefundenen Isomorphieverhältnisse bei Doppelkohlenstickstoff- und Äthylenbindung legen analoge Verhältnisse in der Konfiguration nahe.

die eine vor der andern bevorzugt ist, so daß man immer eine stabile und eine labile Modifikation zu unterscheiden hat. Hantzsch und Werner stellen dies sehr zutreffend in folgender Weise dar:



Die drei Isomeren des Benzildioxims würden dann z. B. den folgenden Schemata entsprechen:



II. Die anorganischen komplexen Verbindungen.

Auch bei den anorganischen Komplexverbindungen ist man durch die Erforschung bestimmter Isomerieerscheinungen zur Annahme räumlicher Anordnung der Atome und Gruppen geführt worden. Es ist das Verdienst Werners und seiner Schüler, die gesamten anorganischen Komplexverbindungen in ein einheitliches System gebracht und die sterischen Verhältnisse derselben aufgeklärt zu haben.

Beispiele für Raumisomerie finden wir bisher bei den Komplexverbindungen des Kobalts, des Chroms und des zwei- und vierwertigen Platins. Wir wollen die Hauptzüge der Werner'schen Anschauungen an der Hand der wohl am eingehendsten studierten Kobaltverbindungen verfolgen und uns darauf beschränken, aus der großen Anzahl der stereochemisch untersuchten Einzelfälle einige als Beleg für die gewonnenen Vorstellungen anzuführen¹⁾.

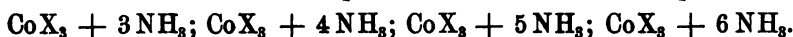
A. Molekülverbindungen des Kobalts.

Betrachten wir ein Molekül, dessen Atome ihren Valenzen entsprechend abgesättigt sind, so müssen diese Atome doch noch bestimmte ungesättigte Affinitätsbeträge besitzen, mit Hilfe derer

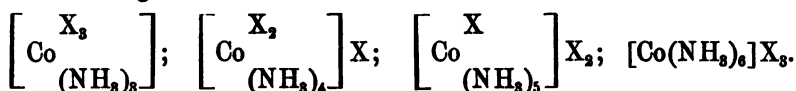
¹⁾ Für ein genaueres Studium sei auf das Buch von Werner „Die Stereochemie“, sowie auf seine zahlreichen Arbeiten verwiesen. Siehe auch Werners Vortrag, Ber. 40, 15 (1907).

das Vorhandensein der Molekülverbindungen, die wir nicht als einfache Zusammenlagerungen auffassen dürfen, zu erklären ist. So kommt Werner zu der Annahme von Haupt- und Nebenvalenzen¹⁾. Die gewöhnlichen chemischen Verbindungen entstehen durch Absättigung der Hauptvalenzen, während bei den Molekülverbindungen auch die Nebenvalenzen betätigt sind. An Hand der Ammoniakverbindungen des dreiwertigen Kobalts seien diese Verhältnisse näher erläutert.

Man kennt hier die folgende Reihe von Verbindungen:



Chemische Untersuchung und ausgedehnte Leitfähigkeitsmessungen haben zu der Erkenntnis geführt, daß das Ammoniak in diesen Verbindungen unmittelbar an das Metallatom gebunden sein muß, und daß die Säurereste X sich in zweierlei Weise betätigen, erstens ebenfalls fest am Metall haftend, nichtionogen, zweitens frei beweglich und abspaltbar, ionogen; und zwar enthalten die ammoniakärmeren Verbindungen immer so viel Säurereste fest gebunden, als Ammoniakmoleküle notwendig wären zur Erzeugung der ammoniakreichsten Verbindungen. Auf diese Weise gewinnen wir die folgenden Strukturformeln:



Diese Verbindungen enthalten alle den Rest MeR_6 ; das noch außerhalb der Klammern stehende X stellt die freien ionogenen Säurereste dar. Dementsprechend ist die erste Verbindung ein Nichtleiter, und die Leitfähigkeit steigt von links nach rechts sprungweise an.

Jetzt ist die Tatsache zu beachten, daß sehr viele der komplexen Verbindungen, welche die Gruppe MeR_6 enthalten, und bei denen sich R_6 so auf Säurerest und Ammoniak oder ein an dessen Stelle tretendes Radikal verteilt, daß MeR_6 sich als $\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{A} \\ \text{B}_6 \end{smallmatrix}$ darstellt, in zwei isomeren Formen aufgefunden wurden. Diese verhalten sich nicht wie optische Isomere, sondern sind wie die geometrisch iso-

¹⁾ Lieb. Ann. 322, 261, 1002.

meren Kohlenstoffverbindungen, z. B. die der Äthylenreihe, durch die Verschiedenheit ihrer physikalischen und bis zu gewissem Grade auch ihrer chemischen Eigenschaften kenntlich. Zu solchen Isomeren gehören z. B. die Dinitrotetramminkobaltisalze ¹⁾ $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)_4]\text{X}$, von denen die beiden Formen als Croceo- und als Flavosalze unterschieden werden, ferner die Dichlordiäthylen-diaminkobaltisalze ²⁾, die Disulfitotetramminkobaltisalze ³⁾, die Chloronitritodiäthylen-diaminkobaltisalze ⁴⁾, die Dichlorodipropylen-diaminkobaltisalze ⁵⁾ und viele andere. Auch bleibt diese Isomerie nicht auf Verbindungen beschränkt, welche zwei oder vier Säurereste an das zentrale Metallatom gebunden enthalten, sondern wir finden sie auch bei Stoffen, bei denen alle sechs unmittelbar an das Metallatom geketteten Gruppen durch Nebenvalenzen gebunden sind. Dies ist z. B. der Fall bei den Diäthylen-diamminkobaltisalzen ⁶⁾ und den Diaquodiäthylen-diaminkobaltisalzen ⁷⁾.

Nachdem nun zahlreiche Versuche zu der Erkenntnis führten, daß Strukturisomerie in diesen Fällen ausgeschlossen ist, lag nur noch die Möglichkeit sterischer Unterschiede vor. Wollte man die sechs Radikale in der Ebene um das Metallatom anordnen (Fig. 23), so müßten, wenn der Komplex entsprechend $\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{A}_4 \\ \text{B}_2 \end{smallmatrix}$ zwei gleiche Gruppen B und vier gleiche Gruppen A besitzt, drei Isomere auftreten. Die Tatsache, daß bisher stets nur zwei isomere Formen gefunden werden konnten, widerspricht einer solchen Anordnung in der Ebene. Werner denkt sich deshalb die sechs direkt mit dem Kobaltatom in Verbindung stehenden Gruppen an den Ecken eines regelmäßigen Oktaeders befindlich, in dessen Mittelpunkt das Metallatom steht. Die beiden beim Vorhandensein des Kom-

¹⁾ Gibbs, Proc. Amer. Acad. 10, 2 (1875); Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 161 (1893). — ²⁾ Jörgensen, Journ. f. prakt. Chem. [2] 39, 17 (1889) u. 41, 448 (1890). — ³⁾ K. Hofmann u. Reinsch, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 16, 389 (1898); A. Werner u. H. Gröger, Ebenda 16, 398 (1898); K. Hofmann u. A. Jenny, Berl. Ber. 34, 3857 (1901). — ⁴⁾ A. Werner u. L. Gerb, Berl. Ber. 34, 1739 (1901). — ⁵⁾ Ebenda 40, 2225 (1907). — ⁶⁾ A. Werner, Festschrift für A. Lieben 1906. — ⁷⁾ A. Werner, Berl. Ber. 40, 262 (1907).

plexes $\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{A}_4 \\ \text{B}_2 \end{smallmatrix}$ auftretenden Isomeren entsprechen dann den folgenden Figuren 24. Die beiden Gruppen B sind das eine Mal

Fig. 23.

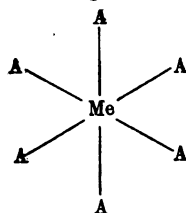
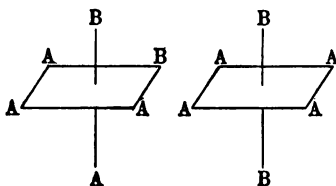


Fig. 24.



einander benachbart, während sie im anderen Falle sich möglichst voneinander entfernt anordnen. Man kann also in Analogie mit dem Kohlenstoff die benachbarte Stellung als cis-, die diagonale als trans-Stellung bezeichnen.

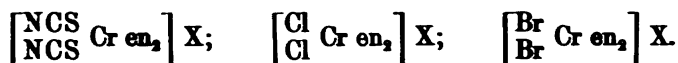
Konfigurationsbestimmung. Die Konfigurationsbestimmung erfordert eine Entscheidung, welche der beiden raumisomeren Formen eines Komplexsalzes der benachbarten Stellung der beiden Gruppen B (cis-Stellung), und welche der Diagonallstellung (trans-Stellung) entspricht. Wenn auch eine absolute Konfigurationsbestimmung bisher noch nicht mit vollkommener Sicherheit durchgeführt werden konnte, so kommt doch den von Werner gezogenen Schlüssen, die sich auf ein analoges Verhalten mit den geometrischen Kohlenstoffverbindungen, hinsichtlich der Stabilität, der Fähigkeit zu intramolekularem Ringschluß usw. stützen, ein großer Grad von Wahrscheinlichkeit zu. So wird z. B. für die Violeosalze die cis-, für die Praseosalze die trans-Stellung in Anspruch genommen. Auf der anderen Seite ist durch relative von bestimmten Stoffen ausgehende Konfigurationsbestimmungen das ganze Gebiet der komplexen Raumisomeren verknüpft.

B. Molekülverbindungen des Chroms.

Durch Übertragung der Wernerschen Anschauungen auf eine Reihe von Isomerieerscheinungen bei komplexen Verbindungen des dreiwertigen Chroms ist es Pfeiffer¹⁾ gelungen, ganz

¹⁾ Berl. Ber. 37, 4255 (1905); Lieb. Ann. 342, 283, 305 (1905).

analoge sterische Verhältnisse wie beim Kobalt auch beim Chrom festzustellen. Auch hier wird eine symmetrisch oktaedrische Anordnung der unmittelbar an das Chromatom gebundenen sechs Gruppen den beobachteten Tatsachen gerecht. Die von Pfeiffer in stereomeren Formen gewonnenen Verbindungsreihen, sämtlich Additionsprodukte von Äthylendiamin an Salze des dreiwertigen Chroms, sind die Dirhodanato-, die Dibrom- und die Dichlor-diäthylendiaminchromsalze; sie entsprechen den Formeln:

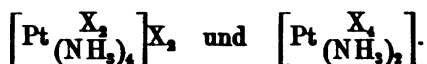


Die Analogie mit den entsprechenden Kobaltsalzen geht so weit, daß bei den beiden erstgenannten Salzkreihen zwischen den zwei stereomeren Formen die gleichen Farbenunterschiede bestehen, indem Salze der einen Form (Praseosalze) grün, die der anderen (Violeosalze) violett gefärbt sind. Auch die Konfiguration der Chromsalze wurde von Pfeiffer und seinen Mitarbeitern festgestellt.

C. Molekülverbindungen des Platins.

Sowohl die Komplexverbindungen des vierwertigen, wie auch die des zweiwertigen Platins bieten Beispiele von Raumisomerie.

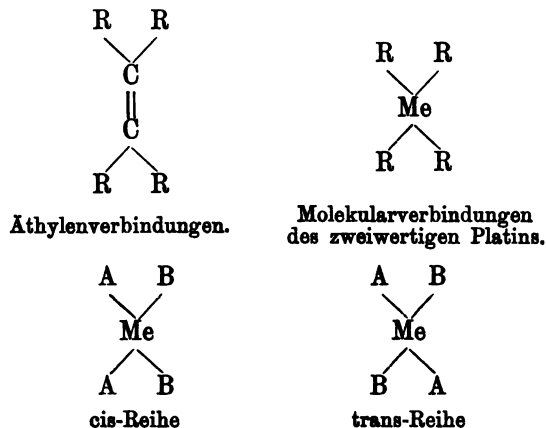
Das vierwertige Platin. Die ammoniakreichste Molekülverbindung des vierwertigen Platins entspricht der Formel $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_4$. Austritt von Ammoniakmolekülen hat zur Folge, daß die entsprechende Zahl von Säureresten X in unmittelbare Bindung mit dem Platinatom tritt. Je nachdem nun zwei oder vier Ammoniakmoleküle austreten, erhalten wir die Verbindungen:



Diese beiden Stoffe enthalten in völlig analoger Weise wie die besprochenen Molekülverbindungen des Kobalts und Chroms die Gruppe $\left[\text{Me} \begin{array}{c} \text{A}_4 \\ \text{B}_2 \end{array} \right]$ und müssen bei oktaedrischer Anordnung in raumisomeren Formen auftreten können. Die tatsächlich bisher beobachteten Fälle entsprechen dem zweiten Typus. Die beiden stereomeren Formen werden als Platinisemidiamminverbindungen

und als Platiniamminverbindungen voneinander unterschieden. Die Konfiguration wird aus den Beziehungen zu den stereomeren Komplexsalzen des zweiwertigen Platins hergeleitet.

Das zweiwertige Platin. Unter den Komplexsalzen des zweiwertigen Platins ist eine große Anzahl von Raumisomeren aufgefunden worden. Dieselben enthalten die Gruppe MeR_4 . Wollte man die vier Radikale tetraedrisch um das Metallatom anordnen, so wäre erst dann, wenn alle vier Radikale verschieden sind, Isomerie, und zwar optische zu erwarten. Tatsächlich kennt man aber zwei Formen schon bei der Anordnung $\text{Me} \begin{smallmatrix} A_2 \\ B_2 \end{smallmatrix}$, so daß hier nur eine Anordnung in der Ebene möglich ist. Wie man aus folgenden Figuren sieht, ist diese Isomerie der der Äthylenverbindungen sehr ähnlich.



Die Ammoniakmolekülverbindungen der trans-Reihe bezeichnet man als Platosamminsalze, diejenigen der cis-Reihe als Platosemidiamminsalze.

A n h a n g.

Von den vielen Abhandlungen stereochemischen Inhalts, welche während der Neubearbeitung dieser dritten Auflage erschienen, möge noch die besonders wichtige von Bredig und Fajans¹⁾ hier Erwähnung finden. Dieselbe beschäftigt sich mit der selektiven Wirkung der Fermente auf Antipoden, welche S. 50 besprochen wurde. Nachdem die Verfasser betont haben, daß diese selektive Wirkung auf einen Geschwindigkeitsquotienten hinauskommt, der sich im Grenzfall, wie bei Pasteurs und Fischers Versuchen 0 oder ∞ nähert, der aber auch weit innerhalb dieser Grenzen liegen kann, wie bei Dakins²⁾ Versuchen über die Verseifung durch Lipase, zeigen sie, daß es ihnen gelungen ist, im Nikotin eine einfach zusammengesetzte Verbindung zu finden, deren katalytische Wirkung bei Spaltung der Kamphokarbonsäure diese Selektivität ebenfalls zeigt. Die Kohlensäureabspaltung verlief z. B. bei 70° in einer Mischung von 10 ccm Acetophenon und 1 ccm Nikotin bei d- und l-Kamphokarbonsäure mit Geschwindigkeiten, die sich wie 0,0028 zu 0,0023 verhielten, während in inaktiven Lösungsmitteln annähernde Gleichheit vorlag. Da in diesem Fall eine vorübergehende Bindung von Kamphokarbonsäure und Nikotin anzunehmen ist, wie sie wohl auch bei Fermentwirkung vorliegt, so schlägt diese Beobachtung eine Brücke zwischen selektiver Fermentwirkung und der S. 41 erwähnten asymmetrischen Synthese.

¹⁾ Berl. Ber. 41, 752 (1908). — ²⁾ Journ. of Physiology 30, 258 (1904); 32, 199 (1905).

REGISTER.

A.

Acetaldoxim 128.
Acetyläpfelsäure, spez. Drehung 78, 83.
—, Drehung der Salze der 77.
Acetylendikarbonsäure, geht bei Brom-
addition in Dibrommaleinsäure über
100.
Addition, Mechanismus der 100.
Additionsprodukte, als Erklärung der
Waldenschen Umlagerung 103.
Aktivität, bestätigte Prognose derselben
10.
—, in welchen Verbindungen sie sich
erhält 11.
—, optische 5, 6.
—, Verschwinden in den Derivaten 10,
11.
—, Widerlegung vermeintlicher 10.
Alanin 10.
Alanylalanin 30.
Alanylalaninanhydrid 29.
Aldohexosen 22.
Alloschleimsäure 23, 48.
Allozimsäuredibromid 19.
Allylkohl 68.
Allylentypus; zweiter Fall von optischer
Aktivität 70.
Ammoniumbimalat, links- und rechts-
drehendes 7, 36.
Ammoniumsalze, zyklische asymmetri-
sche 123.
Ammoniumverbindungen, optisch-
aktive, Drehung derselben 119, 120,
121.
Amygdalin, Synthese des, vermittelt
Maltase 53.
Amylkohl 11, 85.

Amylkohl, Gewinnung des optischen
Antipoden 56.
—, sekundärer 10.
Amylkohole, inaktive, durch Gärung
aus aktivem Kohlehydrat erhalten
12.
Amylamin 11.
Amylen 11.
Amylessigsäure, Drehung 85.
Amylhydrür 11.
Anethol 68.
Anhydridbildung, innere 89.
Anile, Isomerie der 129.
Antimonderivat der Äpfelsäure, Drehung
90, 91.
Antipodengleichgewicht 57.
Antipoden, optische 6.
Äpfelsäure, Acetyl-, spezifische Drehung
78, 83.
—, als Ausgangspunkt bei Konfigu-
rationsbestimmungen 43.
—, Änderung der Drehung mit der
Verdünnung 81.
—, Änderung der Drehung bei den
Salzen derselben 91.
—, ihre Salze, Äther und ihr Amid 11.
—, inaktive 16.
—, spezifische Drehung 78, 85.
—, Verhalten in Lösungen bezüglich
der Drehung 81.
—, Zunahme der Linksdrehung in der
verdünnten linksdrehenden Lösung
beim Erwärmen 81.
Apocinchonin, spezifische Drehung 76.
—, Hydrochlor-, spezifische Drehung 76.
Arabinose 21, 40, 46.
—, Birotation 88.
—, Drehung 86.

Arabit, auffallend kleine Drehung desselben 85.
 Arabonsäure, Drehung derselben und ihres Laktens 85, 87.
 —, Umwandlung in Ribonsäure 59.
 Arsenyltartrate, Multirotation 89.
 Asaron 68.
 Asparagin 8, 12, 36.
 Asparaginsäure, 12, 56.
 —, Drehung 85.
 —, Drehung der Ester der 81, 82.
 Astrakanit, als Beispiel einer Umwandlung 34.
 Ätherifikation, Geschwindigkeit der 109.
 Äthydraxon 129.
 Äthylalkohol, inaktiv, durch Gärung aus aktivem Kohlehydrat erhalten 12.
 Äthylamyl, Drehung 84.
 Äthylenderivate 67, 98.
 Äthylidenanilin, Isomerie bei 130.
 Äthylidenmilchsäure 10.
 Äthylphenylpropylsilylchlorid 115.
 Atomauffassung 1, 2.
 Autoracemisation 55.

B.

α -Benzaldiphenylitakonsäure 70.
 Benzildioxim, drei Isomere desselben 128.
 Bonzoessäure, Esterbildung bei Derivaten der 108.
 Benzol, Konstruktion desselben 72.
 Benzolderivate 71.
 —, das noch nicht völlig gelöste Problem der relativen Stellung der sechs Kohlenstoffatome in denselben 106.
 —, nichthydrierte 71.
 Bernsteinsäure, aus Asparagin erhalten, ist inaktiv 12.
 —, durch Reduktion der Äpfelsäure erhalten 12.
 —, inaktive 11.
 —, Äthoxy- 12.
 —, Äthoxy-, Einfluß der Konzentration auf die Drehung des Baryum- und Calciumsalzes 77.
 —, Äthoxy-, spezifische Drehung 78.
 —, Dichlor-, Bildung derselben aus Weinsäure 102.
 —, Methoxy-, Einfluß der Konzentration auf die Drehung des Baryum- und Calciumsalzes 77.

Bernsteinsäure, Methoxy-, spezifische Drehung 78, 83.
 —, Methoxy- und Äthoxy-, als Beispiel, daß Verdünnung keine Änderung der Drehung bewirkt 83.
 —, Methoxy- und Äthoxy-, Änderung der Drehung bei den Salzen derselben 92.
 Betaine, stickstoffaktive 124.
 Bindung, dreifache, Versinnbildlichung 71.
 Borneole, vier aktive und deren Derivate, von Montgolfier und Haller durch Reduktion des Kampfers dargestellt 61.
 Borsäure, Wirkung der auf die Rotation mehrwertiger Alkohole 90.
 Brechweinstein, Zunahme der Drehung gegenüber Weinsäure 90.
 Bromakrylsäure 66.
 Brombernsteinsäure, aus Äpfelsäure, Inaktivität derselben 13.
 —, Bildung derselben aus Äpfelsäure 103.
 Bromfumarsäure, Bildung von 102.
 Brompropionsäure 10.
 Bromzimsäure 68.
 Brucin, spezifische Drehung 76.
 Butadienderivate 69.
 Buttersäure, γ -Oxy-, bildet unter den Oxybuttersäuren am leichtesten ein Laktan 105.
 Butylalkohole, inaktive, durch Gärung aus aktivem Kohlehydrat erhalten 12.
 Butylalkohol, sekundärer 10.

C.

Chinamin, spezifische Drehung 76.
 Chinaminsalze, alkoholische und wässrige Lösung der, Drehung 79, 80.
 Chinasäure, spezifische Drehung 78.
 —, als Beispiel, daß Verdünnung unter Umständen keine Änderung der Drehung bewirkt 83.
 Chinasäure Salze, alkoholische und wässrige Lösung der, Drehung 79, 80.
 Chinidin, alkoholische und wässrige Lösung von, Drehung 80.
 —, spezifische Drehung 76.
 Chinin 75.
 —, spezifische Drehung 76.

Chininulfat, alkoholische und wässrige Lösung von, Drehung 80.
 Chlorbernsteinsäure 12, 102.
 Chlorbromfluoressigsäure 9, 14.
 Chlorfumarsäure 10, 68.
 —, durch Behandeln der Weinsäure mit Phosphorpentachlorid erhalten 12.
 Chlorimide, Isomerie der 129.
 Ohlormaleinsäure 10, 68, 69.
 Ohlorpropionsäure 10, 14.
 Ohlalsäure, spezifische Drehung 78.
 Chrom, Molekülverbindungen des 135.
 —, Molekülverbindungen des, Analogie mit Kobaltverbindungen 136.
 Cinchonidin, spezifische Drehung 76.
 —, alkoholische und wässrige Lösung von, Drehung 80.
 Cinchonin, spezifische Drehung 76.
 —, alkoholische und wässrige Lösung von, Drehung 80.
 Citrakonsäure 68.
 Citronensäure 13.
 Codein, spezifische Drehung 19.
 Conchinamin, alkoholische und wässrige Lösung von, Drehung 80.
 Coniin, Spaltung durch aktive Säure 39.
 Crassulaceensäure 16.
 Crotonsäure 12.
 Crum Brown, seine Auffassung bezüglich der Drehung von Nichtelektronen 92.
 Cystein 10.

D.

Dextrose, Birotation 88.
 —, Drehung 86.
 Diacetylweinsäure 89.
 Diaminopropionsäure 10.
 Diamylamyl, Drehung 84.
 Diamyl, bernsteinsaures, Drehung 86.
 —, fumarsaures, Drehung 86.
 Diazokörper, Isomerie der 130.
 Dibenzalbernsteinsäure 69.
 Dibromcholesterin 60.
 Dibromshikimisäure 90.
 Dichlorbernsteinsäure 13.
 Dihydroptalsäuren, Konfiguration der 49.
 Diketopiperazine 29.
 Dilaktid 30.

Dimethyläthylen 66.
 Dimethylpiperazin 29.
 Dinatriumtartrat 80.
 Dioxime, Isomerie der 128.
 Dipenten 62.
 Dissoziation, elektrolytische, Theorie derselben als Führer bei Untersuchungen über Drehung 77, 79.
 Dissymmetrie, wie sie sich in chemischer und physikalischer Hinsicht ausdrückt 7, 8.
 —, wie sie sich in kristallographischer Hinsicht ausdrückt 6, 7.
 —, wie sie sich physikalisch in der entgegengesetzten optischen Aktivität ausdrückt 6.
 Drehung, im allgemeinen durch das Lösungsmittel beeinflusst 74.
 —, durch Zusatz von Borsäure gesteigerte, Mittel zur Feststellung von Aktivität bei Mannit, Sorbit u. a. 90.
 Drehungsänderung, starke, durch Ringbindung; Beispiele 89.
 Drehvermögen, Größe desselben 73.

E.

Elektrolyte, Drehvermögen der 75.
 —, nichtwässrige Lösungen der 79.
 Enantiomorphie 5.
 Enzyme 50.
 —, Gärungs- 51.
 —, hydrolytische 51.
 —, oxydierende 51.
 —, reduzierende 51.
 —, selektive Wirkung derselben auf Antipoden 50, 138.
 —, spaltende Wirkung der 51.
 —, synthetische Wirkung der 53.
 Erythrosen 45.

F.

Fette, Bildung der durch Enzyme 53.
 d-Fruktose, durch Zymase vergärbare 52.
 Fumarsäure 66, 68.
 —, Dissoziationskonstante 99.
 —, Konfigurationsbestimmung 98, 99.
 Furfurol, aus aktiver Arabinose oder Xylose ist inaktiv 12, 68.

G.

- Galaktonsäure, Drehung derselben und ihres Laktons 87.
 Galaktose 22.
 —, Birotation 88.
 —, Drehung 86.
 —, d-, durch Zymase vergärbar 52.
 Gleichgewicht, abhängig von der Arbeit, die die Umwandlung leisten kann 57.
 — der Antipoden, Einfluß der Temperatur 58.
 —, Verschiebung des durch Enzyme 54.
 Gleichgewichtszustand bei aktiven Isomeren 57.
 α -Glukoheptose, Drehung 86.
 Glukonsäure, als Beispiel für die durch Änderung eines der asymmetrischen Atome hervorgerufenen Umwandlungen 60.
 —, Drehung derselben und ihres Laktons 85, 87.
 α -Glukooktose 86.
 Glukose 22.
 — d-, durch Zymase vergärbar 52.
 —, Entstehung aus Maltose durch Hefenmaltase 53.
 Glukosebirotation, katalytischer Einfluß von OH und H 88.
 Glukoside, Bildung durch Enzyme 54.
 Glutaminsäure 8, 36, 85.
 —, entstanden beim Erhitzen von Albuminoiden mit Baryt 56.
 Glutarsäuren 22.
 Glycerinphosphorsäure 10.
 Glycerinsäure 10.
 —, Drehung 78, 85.
 —, Drehung der Salze der 77.
 —, Rotationsabnahme bei frisch bereiteter Lösung 84.
 —, Spaltung der 51.
 Glycerinsäureester, Drehung als Bestätigung von Guyes Grundauffassung 93.
 Glyceroose 10, 45.
 Glykolaldehyd 44.
 Gruppierung, tetraedrische; in ihr ist die Ursache der schließlichen Atomlagerung zu suchen 72.
 Guanidin, Isomerie bei 129.
 Gulonsäure, Spaltung des Laktons der 36.
 Gulose 22.

Guye, seine Auffassung bezüglich der Drehung von Niechtelektrolyten 92.

H.

- Halbelektrolyte, Drehung der 80.
 Halogenderivate, Bedeutung der bei Konfigurationsbestimmungen 102, 103.
 Heptylalkohol 85.
 Hexachlorbenzol 27.
 Hexahydroisophtalsäure 27.
 Hexahydrophthalsäure 27.
 Hexahydrophthalsäuren, Konfiguration der 49.
 Hexahydroterephthalsäure 26.
 Hexamethylenderivate 27.
 —, Aktivität bei denselben 27.
 Hexosen 48.
 Hexylalkohol 85.
 —, sekundärer 10.
 Homoasparaginsäure 36.
 Hydrazone, Isomerie der 129.
 Hydromellithsäure 27.
 —, Isomerie derselben mit der Isodromellithsäure 27.
 Hydronephthalindiamin 10.
 Hydroxyl, addiert zu Fumar- und Maleinsäure 101.
 Hyoscyamin, Umwandlung in Atropin 56.

I.

- Idose 22.
 Idozuckersäure 23, 48.
 Inaktiver, nicht spaltbarer Typus 19.
 Inaktivität bei Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoff 31.
 — eines Körpers, herrührend von der Unverträglichkeit seiner Konstitution mit Drehvermögen 12, 13.
 Inosit 27.
 Inosite, schematische Darstellung 27.
 Isobutylamyl, Drehung 84.
 Isodibrombernsteinsäure, durch Addition von Brom an Maleinsäure dargestellt 101.
 —, Umwandlung der aus Maleinsäure hergestellten in Traubensäure 102.
 Isohydrobenzoin 36.
 Isokampfersäure 26.
 Isomaltose 53.

Isomerie, Charakter der durch den asymmetrischen Kohlenstoff bedingten 5.

—, Charakter der bei doppelter Kohlenstoffbindung vorherzusehenden 65.

—, Zusammentreffen der optischen mit dem Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffs 9.

Isopropylenglykolsäure 10.

Isopropylphenylchloressigsäure 13.

Isopropylphenylglykolsäure 13.

Isoserin 10.

Isozimsäure 66.

J.

Jodhexyl 13.

K.

Kaliumracemat 36.

Kampfer 51.

— gibt bei Umwandlung in Borneol zwei Isomere 61.

—, 1-Matrikaria-, gibt Anlaß zur Bildung zweier komplementärer Verbindungen 61.

Kampferoxim 36, 38.

Kampfersäure 26, 36.

—, als Beispiel für die durch Änderung eines der asymmetrischen Kohlenstoffatome hervorgerufenen Umwandlungen 60.

—, spezifische Drehung 78.

Kampfersulfochlorid 36.

Karbodiimide, Isomerie der 130.

Karbodiphenylimid 130.

Kobalt, Molekülverbindungen des 132, 133, 134.

—, Ammoniakverbindungen des 133.

Kobaltisalze, graphische Darstellung der räumlichen Anordnung 135.

—, Konfigurationsbestimmung 135.

Kohlehydrate, Bildung der durch Enzyme 54.

Kohlenstoff, asymmetrischer, Vorkommen in einer Verbindung neben asymmetrischem fünfwertigem Stickstoff 121, 122.

Kohlenstoff, doppelt gebundener, graphische Darstellung 64.

Kohlenstoff, doppelt gebundener, relative Stellung der an ihm haftenden Gruppen; Versinnbildlichung 64.

—, — —, Vorhersehung von Isomeriefällen 64, 65.

Kohlenstoffatom, asymmetrisches, Darstellung durch Modelle 4, 5.

Kohlenstoffatome, mehrere asymmetrische in einer Verbindung 17.

Konchinamin, spezifische Drehung 76.

Koniferylalkohol aus aktivem Koniferin ist inaktiv 68.

α -Krotonsäure 68.

Kumarin, inaktiv 72.

L.

Laktid, Drehung 87.

Laktonbildung 87.

—, wahrscheinlicher Einfluß derselben auf die Drehung 84.

Laktose, Birotation 88.

Lävulose, Birotation 88.

Leucin 8, 10, 39, 51, 56, 85.

—, inaktives, entstanden beim Erhitzen von Albuminoiden mit Baryt 56.

Lichtabsorption, Beziehung zur Drehung 95.

Limonen 10, 62.

Lipase 53, 138.

Löslichkeit von Antipoden in aktivem Lösungsmittel 8.

— von Racemat und Antipodengemisch 35.

Lyxose 21, 46.

M.

Maleinsäure 66, 68.

—, Bildungswärme 99.

—, Dissoziationskonstante 99.

—, Konfigurationsbestimmung 98, 99.

—, leichte Bildung eines inneren Anhydrids 99.

—, verwandelt sich leicht in Fumarsäure 99.

Maleinsäurereihe, Übergang in die der Fumarsäure 102.

Maltose, Birotation 88.

Mandelsäure 10, 56.

—, Abnahme der Drehung durch Verdünnen und durch Erwärmen 81.

Mandelsäure, Derivate der, Widerspruch mit der Grundauffassung von Guye 94.

—, Spaltung durch 1-Menthylamin 41. Mannit 85.

Mannoheptit 85.

Mannononose, Drehung 86.

Mannonsäure, als Beispiel für die durch Änderung eines der asymmetrischen Kohlenstoffatome hervorgerufenen Umwandlungen 60.

—, Drehung derselben und ihres Laktons 87.

Mannooktose, Drehung 86.

Mannose 22, 42.

—, Drehung 86.

—, d-, durch Zymase vergärbare 52.

Mannozuckersäure 23, 48.

Matrikariakampfer 51.

Menthol, als Beispiel für die durch Änderung eines der asymmetrischen Kohlenstoffatome hervorgerufenen Umwandlungen 59.

Menthon 60.

Mesakonsäure 68.

Mesityloxim 128.

Mesoweinsäure 20.

—, Konfiguration 44.

—, Temperatureinfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit derselben aus aktiver Weinsäure 58.

β -Metahomosalicylsäure, nicht spaltbar 72.

Methoxybernsteinsäure 12.

Methoxytoluylsäure, nicht spaltbar 72.

Methylaldehyd 44.

Methylamyl 11.

Methyläthylmalonsäure, Brucinsalz der 42.

Methyläthylphenacylpikrat, d- und l-, 112.

Methyläthylthetinbromid, Spaltung derselben 111.

Methyläthylthetinplatinchlorid 111.

Methylbenzyltetrahydrochinaldiniumbromid 122.

Methylhydrindamin, zur Spaltung von Siliciumverbindungen verwendet 117.

Methylmannosid 86.

β -Methylpyridin 10.

Milchsäure 18.

—, Drehung 85.

Milchsäure, Änderung der Drehung mit der Verdünnung 83.

—, Drehungsabnahme bei einfachem Stehen der frisch bereiteten Lösung 84.

Milchsäureester, Drehung als Bestätigung der Grundauffassung von Guye 94.

Molekularrotation 78.

Morphin, spezifische Drehung 76.

Multirotation 88.

N.

Natriumammoniumracemat 35.

Natriumkaliumracemat 35.

Nichtelektrolyte, Drehung derselben 92 ff.

Nikotin, katalytische Wirkung auf Kamphokarbonsäure 138.

—, spezifische Drehung 76.

Nikotinacetat, alkoholische und wässrige Lösung, Drehung 80.

Nitrosylchlorid, Addition von, an Dipenten als Beispiel für die Einführung eines zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatoms in eine inaktive oder racemische Verbindung 62.

O.

β -Orthohomomethoxybenzoesäure, nicht spaltbar 72.

Orthotoluidin, nicht spaltbar 72.

Ortbestimmung in der Zuckergruppe 45.

Oudemans Beobachtung in bezug auf Salze von aktiven Basen und Säuren 75.

— und Landolt, Gesetz von 75 ff.

Oxalsäure, aus aktivem Zucker oder aktiver Weinsäure dargestellt, ist inaktiv 12.

Oxime, Isomerie der 127.

Oxybrenztraubensäure 10.

Oxybuttersäure 12.

—, β -, spezifische Drehung 78, 85.

Oxyglycerinsäure 10.

Oxysäuren, starke Änderung der Drehung mit der Verdünnung 83.

P.

- Papaverin 10.
 Pentamethylenderivate 26.
 —, Aktivität der 26.
 Pentamethyldikarbonsäuren 26.
 Pentosen 21.
 —, Konfiguration der 45.
 Phenoxakrylsäure 90.
 Phenylbromessigsäure 13, 14.
 Phenylbrommilchsäure 89.
 Phenylcystin 12.
 Phenylglycerinsäure 36.
 Phenylglykolsäure 13, 14.
 Phenylmerkaptan 12.
 Pipekolintartrat 40.
 Piperin 68.
 Platin, Molekülverbindungen des 136 ff.
 —, vierwertiges, Raumisomerie 136.
 —, zweiwertiges, Raumisomerie 137.
 Podokarpinsäure, spezifische Drehung 78.
 Polymethylene, geschlossene, die Annahme v. Baeyers einer symmetrischen Anordnung der Kohlenstoffatome in denselben 106.
 Propylalkohol 10.
 Propylalkohole, inaktive, durch Gärung aus aktivem Kohlehydrat erhalten 12.
 Propylamyl, Drehung 84.
 Propylendiamin 10.
 —, Ringbindung bei Derivaten des 90.
 Propylenglykol 9, 10, 89.
 Propylenoxyd 9, 28, 89.
 Protamin, Bildung vermittelt Trypsin 54.
 Pseudoracemie 39.

R.

- Racemat 9.
 —, partielles 40.
 Racemisierung durch Hitze; Spalten des Produktes 56.
 —, partielle 59.
 Reversion, Wirkung der Enzyme 52.
 Rhamnonsäure, Drehung derselben und ihres Laktons 87.
 Rhamnose, Abnahme der Drehung beim Verdünnen und Erwärmen 81.
 —, Birotation 88.
 Ribonsäure 59.

- Ribonsäure, Drehung derselben und ihres Laktons 85, 87.
 Ribose 21, 46.
 Ring, dreigliederiger 24.
 —, fünfgliederiger 26.
 —, sechsgliederiger 26.
 —, viergliederiger 25.
 Ringbindung, Stabilität der 104.
 — zwischen zwei Hydroxylgruppen und einem Borsäuremolekül 90.
 Rotation, allmähliche Änderung derselben bei den der Laktonbildung fähigen Säuren 88.
 —, Änderung durch Verdünnung 82.
 —, Säuren, die keine Änderung derselben erleiden 83.
 —, Ursprung der Änderung derselben bei den Salzen mehratomiger Metalle und mehrbasischer Säuren 91.
 Rotationsdispersion, anomale 75.
 Rubidiumracemat 34.

S.

- Saccharin, Birotation 88.
 Saccharinsäure und Isosaccharinsäure, Drehung derselben und ihres Laktons 87.
 Salicin, Bildung aus Saligenin und Glukose vermittelt Emulsin 54.
 Salicylaldehyd, inaktiv 72.
 Säuren, aktive, Salze derselben in bezug auf die Drehung 77.
 —, organische, Drehung 80.
 Schleimsäure 48.
 —, inaktive 23.
 Schwefel, Stereochemie des 111.
 Selen, Stereochemie des 113.
 Selenverbindungen, optisch-aktive, Drehung der 113.
 Serin 8, 10.
 Shikimisäure, Verdünnung bewirkt bei derselben keine Veränderung der Drehung 83.
 —, Salze derselben mit Alkalien und Erdalkalien in bezug auf die Drehung 77.
 Silicium, Stereochemie des 115.
 Siliciumatome, asymmetrische, Verbindung mit zwei gleichen 116.
 Siliciumverbindung, optisch-aktive, Drehung derselben 117.

- Spaltung durch Anwendung aktiver Verbindungen 39.
 — durch Anwendung von Organismen 50.
 —, spontane 32.
 Stabilität, Verschiedenheit der bei isomeren Äthylenderivaten 99.
 Sterische Behinderungen 108, 109.
 Stickstoff, asymmetrischer fünfwertiger und asymmetrischer Kohlenstoff, gleichzeitiges Vorkommen in einer Verbindung 121, 122.
 —, dreiwertiger, Verbindungen des 126 ff.
 —, —, ohne Doppelbindung 126.
 —, —, doppelt an Kohlenstoff gebunden 127.
 —, —, doppelt an Stickstoff gebunden 130.
 —, —, doppelt gebundener; Konfiguration, schematische Darstellung 131, 132.
 —, —, mit Ringbindung 130.
 —, fünfwertiger, Verbindungen des 117 ff.
 —, —, räumliche Darstellung 125.
 —, —, Ungleichheit der fünf Valenzen 124.
 Stickstoffatom, asymmetrisches, fünfwertiges, gleichzeitiges Vorkommen von zwei gleichen in einer Verbindung 122.
 Strychnin, spezifische Drehung 76.
 —, traubensaures 40.
 Styrol 10, 68.
 Sulfonbasen, optisch-aktive 111, 112.
 Superposition, optische 95.
 Synthese, asymmetrische 41, 61, 123, 138.
 —, reversible durch Enzyme 53, 54.

T.

- Talit 85.
 Taloschleimsäure 23, 48.
 —, Drehung derselben und ihres Laktons 87.
 Talose 22.
 Tartramid 11.
 Tartraminsäure 11.
 Tetrahydrochinoliniumverbindungen, aktive 123.
 Tetramethylenderivate 25.

- Tetramethyldikarbonsäuren 25.
 —, Konfiguration der 49.
 Tetraoxyadipinsäuren 23, 48.
 Tetrosen 45.
 Thetinradikal, Drehung 111, 112.
 Thioaldehyde, dreifach polymerisierte 28.
 Thiosemicarbazide, Isomerie der 129.
 Tiglinsäure 68.
 Traubensäure 20, 32.
 —, Spaltung derselben 39.
 Trichloracetakrylsäure, Zwischenprodukt zwischen Benzolderivat und Maleinsäure 99.
 Trimethyläthylstibinjodid 10.
 Trimethyldikarbonsäuren, drei Isomere 25.
 —, mögliche Isomerie bei denselben, schematische Darstellung 24, 25.
 —, Konfiguration der 49, 107.
 Trioxylglutarsäuren 21, 22, 46.
 Trithiodimethylmethylen, aus Aceton 28.
 Trithiomethylen, aus Methaldehyd 28.
 Tyrosin 10.
 —, inaktives, entstanden beim Erhitzen von Albuminoiden mit Baryt 56.

U.

- Umlagerung, die Waldensche 103.
 Umwandlungstemperatur 32.
 Uramidobernsteinsäure 12.

V.

- Valeraldehyd, Drehung 26.
 Valeriansäure, Drehung 85.
 Valeriansäureester; Bestätigung von Guyes Grundauffassung 94.
 Valin 8.
 Vanillin, inaktiv 72.

W.

- Waldensche Umlagerung 103.
 Weinsäure 7, 11.
 —, Abhängigkeit der Drehung von der Konzentration 80.
 —, Abhängigkeit der Drehung vom Lösungsmittel 82.
 —, Drehung der wässrigen Lösung der, wechselt ihre Richtung mit der Farbe des Lichts 75.

Weinsäure, Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehung 75.

- , d- und l-, Konfiguration der 44.
- , nicht spaltbare, inaktive 20.
- , spezifische Drehung 78, 85.
- , Umwandlung in Mesoweinsäure 56.
- , Verhalten in Lösung bezüglich der Drehung 77.
- , zeigt bei Erwärmung wie bei Verdünnung Vermehrung der Drehung 81.
- , Zunahme der Drehung bei Übergang in Brechweinstein 90.

X.

Xylonsäure, Drehung derselben und ihres Laktons 87.

Xylose 21, 45.

—, Birotation 88.

—, Drehung 86.

Z.

Zimtsäure 66, 68.

—, Isomere der 69.

Zimtsäuredibromid 19.

Zinkammoniumlaktat 36.

Zinn, Stereochemie des 114.

Zinnverbindungen, Autoracemisation bei optisch-aktiven 114, 115.

—, optisch-aktive, Drehung 114.

Zucker, Bildung von aus Glukose und Lävulose 54.

—, Verhalten in Lösung bezüglich der Drehung 80.

Zuckerderivate, Überblick über die 44 ff.

—, Gruppe der Hexosen 48.

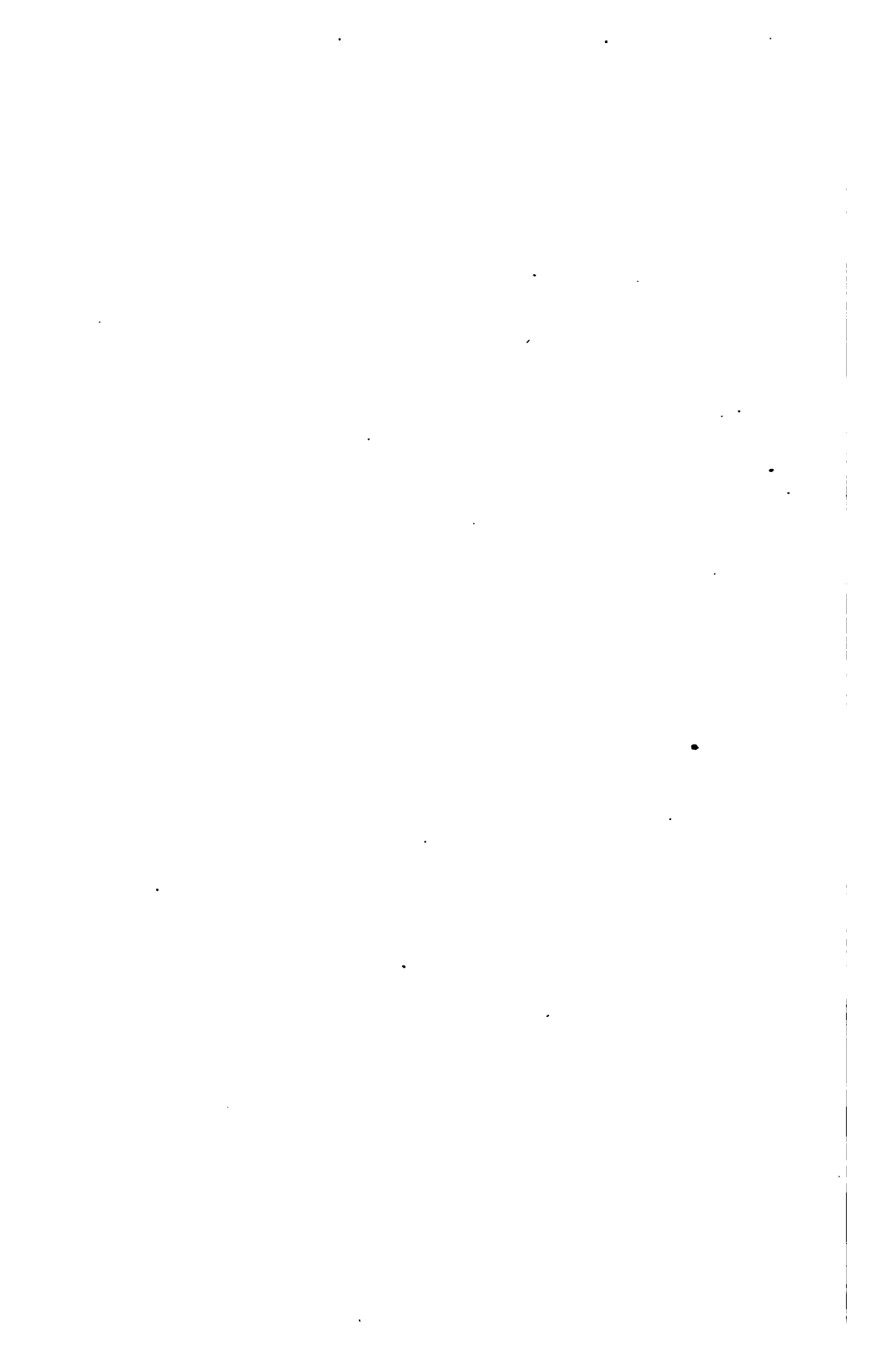
—, Gruppe der Pentosen 45, 46.

—, Gruppe der Tetrosen 45.

Zuckersäure 23, 48.

—, Drehung 85.

—, und Mannozuckersäure, Drehung derselben und ihres Laktons 87.



RETURN TO the circulation desk of any
University of California Library
or to the
NORTHERN REGIONAL LIBRARY FACILITY
Bldg. 400, Richmond Field Station
University of California
Richmond, CA 94804-4698

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS

- 2-month loans may be renewed by calling (510) 642-6753
 - 1-year loans may be recharged by bringing books to NRLF
 - Renewals and recharges may be made 4 days prior to due date.
-

DUE AS STAMPED BELOW

NOV 31 2000

3-12-63

